

УДК 661.635.13

*М.В. Ніколенко ^а, К.В. Василенко ^а, О.К. Гросу ^а, І.М. Рищенко ^б, О.І. Юрченко ^в***РОЗРАХУНКИ ПОЛІТЕРМ РОЗЧИННОСТІ ФОСФАТНИХ СОЛЕЙ В ЇХ СУМІШАХ З ХЛОРИДОМ АМОНІЮ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ СЕЛЕКТИВНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ОРТОФОСФАТІВ АМОНІЮ**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна^в Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

Мета роботи полягає у визначенні оптимальних умов одержання хімічно чистих ортофосфатів амонію на основі розчинів, що утворюються після очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від токсичних домішок d-металів, свинцю, арсену та фтору способом їх співосадження з гідрофосфатом кальцію. На основі модифікованої формули Сеченова запропонована методика розрахунку політерм розчинності ортофосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію. Для її експериментального підтвердження здійснені дослідження з визначення концентрацій насичених розчинів низки ортофосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію за температур 14, 40 і 80°C. Результати розрахунків добре підтвердились експериментами з селективної кристалізації. Показано, що способом ізотермічно-ізогідричної кристалізації із розчинів сумішей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і NH_4Cl можуть бути одержані хімічно чисті солі $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (з виходом до 79,5%) та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (з виходом до 52,4%). Вимірювання концентрацій Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору в синтезованих солях показали, що вони знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до гранично допустимих концентрацій, тобто ці солі можуть бути рекомендовані для використання як харчові добавки.

Ключові слова: ортофосфатна кислота, співосадження, ізотермічна кристалізація, ізогідрична кристалізація, політерма розчинності.

DOI: 10.32434/0321-4095-2024-152-1-55-63

Вступ

В наш час солі ортофосфатної кислоти широко використовуються в сільському господарстві як джерело фосфору, а також в багатьох галузях промисловості: хімічній, фармацевтичній, харчовій, електронній, текстильній тощо. Для промислового використання, як правило, потрібні хімічно чисті і високочисті фосфати. Для застосування в харчовій та фармацевтичній промисловості до фосфатів пред'являють особливі вимоги не містити токсичні домішки арсену, свинцю та d-металів. У світовому виробництві фосфатів на частку харчових фосфатів доводиться до 5%. Світове споживання харчових фосфатів зростає за рік в середньому на 3,5%, а загальна потреба у харчових

фосфатах в Україні оцінюється орієнтовно в 40 тис.т/рік. Отже, потреба в таких фосфатах безперервно зростає і тому становить інтерес розробити в Україні власні технології харчових фосфатів.

Класичні способи одержання хімічно чистих фосфатів амонію, лужних і лужноземельних металів базуються на нейтралізації розчинів харчової ортофосфатної кислоти або її реактивних марок «чиста», «чиста для аналізів» та «хімічно чиста» відповідними хімічно чистими карбонатами або гідрооксидами лужних або лужноземельних металів з подальшим упарюванням розчинів солей і їх кристалізацією. Очевидно, що висока вартість таких фосфатів визначається вартістю

© М.В. Ніколенко, К.В. Василенко, О.К. Гросу, І.М. Рищенко, О.І. Юрченко, 2024



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Calculations of solubility polytherms of phosphate salts in their mixtures with ammonium chloride and optimization of conditions for selective crystallization of ammonium orthophosphates

прекурсорів їх синтезу. Наприклад, вартість реактивних марок ортофосфатної кислоти коливається в межах 1,5–4,5 тисяч доларів за тону. Розробка альтернативних технологій, які б дозволяли отримувати більш дешеві хімічно чисті фосфатні солі, є актуальною науково-технічною задачею [1].

Для вирішення таких завдань можна використовувати фосфатні добрива або кормові фосфати, піддав їх додатковому очищенню, наприклад, способами кристалізації, хімічного осадження, висолювання, виморожування, ректифікації, екстракції органічними розчинниками, флотації або іонного обміну. З перерахованих методів очищення неорганічних солей універсальним є тільки кристалізація, оскільки дозволяє одночасно відокремлювати від цільового продукту домішки катіонів та аніонів. Як відомо, для кристалізації в розчині необхідно створити перенасичення. За способами його створення розрізняють два основні методи кристалізації: охолодження гарячих насичених розчинів (ізогідрична кристалізація) та видалення частини розчинника шляхом випаровування (ізотермічна кристалізація).

Очевидно, що економічно доцільно проводити очищення фосфатних солей від небажаних домішок ще на стадії їх синтезу [2–6]. Тому для виробництва харчових і кормових фосфатів використовують найбільш чисту від токсичних домішок термічну фосфорну кислоту. Однак, через її високу вартість здійснюються дослідження з заміни термічної кислоти на більш дешеву очищену екстракційну фосфатну кислоту. Комплекс до-сліджень з очищення екстракційної фосфатної кислоти проведено авторами [7], котрі запропонували проводити видалення домішок шляхом часткової амонізації кислоти, а саме нейтралізацією аміаком до рН 2–4. На відміну від такого способу нами запропоновано проводити очищення кислоти способом повної амонізації з паралельним співосадженням токсичних домішок з гідрофосфатом кальцію [8]. Було показано, що для кількісного видалення домішок Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору з розчину ортофосфатної кислоти необхідно провести співосадження у два етапи: спочатку у розчини додати хімічно чистий хлорид кальцію (з розрахунку 4 г CaCl₂ на 1 дм³ кислоти) та за допомогою аміаку нейтралізувати кислоту до рН 6,0–6,5. При цьому з осадом, що утвориться, будуть кількісно зв'язані іони Cd(II), Cu(II), Pb(II) і частково As(III). Потім необхідно нейтралізувати розчин до рН 8,0–8,25 і додати розчин хлориду кальцію із розрахунку 13 г CaCl₂ на 1 дм³ розчину кислоти для видалення залишків арсену і

фтору. В процесі такого очищення кислота буде нейтралізована аміаком з утворенням гідрофосфату амонію. Витрати прекурсорів кальцію і фосфору на стадії очищення способом співосадження можна значно зменшити, якщо вміст домішок токсичних елементів не сильно перевищує ГДК і достатньо зменшити його, наприклад у декілька разів.

Очевидно, що одержані розчини, окрім амонійної солі фосфатної кислоти, після осадження фосфату кальцію будуть містити домішки хлориду амонію. Становить практичний інтерес визначити доцільні способи відділення такої домішки і подальшого вилучення з розчинів ортофосфатів амонію.

Вище сказане визначило мету нашої роботи: визначити оптимальні умови одержання хімічно чистих солей ортофосфатів амонію на основі розчинів, що утворюються після очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від домішок d-металів, свинцю, арсену та фтору способом їх співосадження з гідрофосфатом кальцію.

Методика експерименту

Всі реагенти мали кваліфікацію х.ч. або ч.д.а. і їх розчини готували на дистильованій або бідистильованій воді. Також в дослідженнях використовували екстракційну H₃PO₄. Очистку її розчинів від токсичних домішок (d-металів, свинцю, арсену та фтору) проводили способом співосадження з гідрофосфатом кальцію за методикою, що описано в роботі [8].

Дослідження процесів кристалізації солей в їх сумішах з NH₄Cl проводили у хімічних стаканах з лопатевими мішалками, які розміщували для нагріву на електричній плиті. Розчини після розчинення солей охолоджували та витримували не менше доби в термостаті при заданих температурах для встановлення рівноваги процесів розчинення і кристалізації. Осади солей відфільтровували і швидко промивали двократним надлишком холодної (0–5⁰C) дистильованої води під вакуумом на воронці Бюхнера, висушували при 60–100⁰C і досліджували методами рентгенофазового аналізу. Для визначення кількості розчинених фосфатних та хлоридних солей аликвоти розчинів переносили у попередньо прожарені і зважені тиглі, потім тиглі з розчином зважували, перенесли на плитку і поступово випаровували воду та витримували в сушильній шафі не менше 6 годин при 120⁰C. Потім тиглі зважували, щоб визначити масу води, що випарувалася. Сіль з тиглів кількісно змивали в мірну колбу на 100,0 см³ та доводили водою до мітки. В одержаних розчинах потенціометрично визначали вміст хлорид-іонів.

Вміст фосфатних солей визначали як різницю між масами аліквоти розчину, солі хлориду амонію та води, що випарувувалась.

Аналізи солей на іони Cu(II), Cd(II), Pb(II) та As(III) проводили методом інверсійної вольтамперометрії з використанням полярографа ПУ-1 за методикою, що детально описана в [8]. Вміст іонів фтору визначали фотометрично при довжині хвилі 480 нм способом заміщення з використанням алізаринового червоного С і цирконієвого реагенту.

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2 в монохроматичному Co-K_{α1} випромінюванні. Для ідентифікації фазового складу по базі даних PCPDFWIN дифрактограми перебудовували на Cu-K_{α1} випромінювання.

Розрахунки політерм розчинності солей в їх сумішах

Для визначення оптимальних умов одержання хімічно чистих солей ортофосфатів на основі розчинів, що одержані при амонізації сумішей ортофосфатної кислоти з хлоридом кальцію, необхідно мати інформацію про їх розчинність в присутності супутнього електроліту – хлориду амонію. Як відомо, розчинність солі в розчині іншої солі із загальним аніоном або катіоном в першому наближенні можна оцінити за формулою Сеченова [9]:

$$\lg x = \lg x_0 - ky, \quad (1)$$

де x – концентрація насиченого розчину солі А в розчині солі В при її концентрації y (мас. %); x_0 – концентрація насиченого розчину солі А в воді; k – константа (як правило, $k < 0,1$ і лінійно залежить від температури).

Відповідно до цієї формули, чим вище концентрація стороннього електроліту В, тим менше концентрація насиченого розчину солі А. Очевидно, що величина такого впливу визначається конкуренцією іонів за молекули води і повинна бути пов'язана з енергіями їх взаємодії, тобто енергією гідратації.

Розглядаючи розчинення як процес розриву міжіонних зв'язків у твердій фазі солей і водневих зв'язків у воді разом з процесом утворення нових зв'язків при гідратації іонів, для зміни енергії Гіббса в процесі розчинення (ΔG_{Diss}^0) можна записати рівняння:

$$\Delta G_{\text{Diss}}^0 = \Delta G_{\text{Solv}}^0 - \Delta G_{\text{Cryst.cell}}^0 - \Delta G_{\text{Cav}}^0, \quad (2)$$

де ΔG_{Solv}^0 – енергія сольватації катіонів та ані-

онів солі; $\Delta G_{\text{Cryst.cell}}^0$ – енергія кристалічної решітки солі; ΔG_{Cav}^0 – енергія утворення порожнини в розчиннику для розміщення іонів [10].

Якщо розчинити у воді суміш декількох солей до насичення по кожному компоненту (тобто до встановлення рівноваги) і потім відокремити розчин від осаду солей, то склад розчину буде визначатися тільки двома складовими: ΔG_{Solv}^0 і

ΔG_{Cav}^0 . Очевидно, що їх величини для кожної розчиненої солі повинні визначатися, серед інших чинників, також і концентраціями іонів, що знаходяться в розчині. Для опису такої функціональної залежності запишемо формулу (1) окремо для кожної солі А і В в їх суміші:

$$\lg X = \lg X_0 - k_1 y, \quad (3)$$

$$\lg Y = \lg Y_0 - k_2 x, \quad (4)$$

де великими літерами вказані концентрації насичених розчинів солей А і В, а малими – концентрації їх ненасичених розчинів, коли сіль розглядається як другий компонент суміші з меншою концентрацією (тобто $x < X$ і $y < Y$).

Розділивши рівняння (3) на (4), отримаємо рівняння:

$$\lg \frac{X}{X_0} = \frac{k_1 y}{k_2 x} \lg \frac{Y}{Y_0}, \quad (5)$$

згідно з яким зміна концентрацій насичених розчинів обох солей в їх суміші в порівнянні з їх однокомпонентними розчинами визначається величинами x , y , k_1 і k_2 . У першому наближенні можна прийняти, що константи k_1 і k_2 приблизно однакові, оскільки рівняння (3) і (4) описують розчинність солі А в розчині солі В і розчинність солі В в розчині солі А. На нашу думку, природа впливу цих солей на їх розчинності однакова і тому може бути описана однаковими константами.

Як впливає з рівняння (5), при рівних (або постійних) значеннях k_1 і k_2 зміна концентрацій насичених розчинів солей після приготування їх суміші буде пропорційна відношенню y/x . Розглянемо, наприклад, розчин, який приготували не розчиненням суміші солей, а змішуванням рівних кількостей окремо приготованих насичених розчинів цих солей, тобто за умови $y/x=1$. Очевидно, що при такому змішуванні концентрації розчинів для кожної солі зменшаться також в два рази, тобто пропорційно розведенню розчинів кожної солі. Тому при побудові політерм розчинності (тобто залежностей розчинності со-

лей від температури) для суміші двох солей слід зменшити концентрації їх насичених розчинів в два рази. Очевидно, що за умови $u/x \neq 1$ розчинності солей на політермах потрібно зменшити пропорційно частці даної солі в їх суміші.

Можливість співпадіння значень k_1 і k_2 вимагає експериментального підтвердження, однак побудовані при цьому наближенні політерми розчинності краще передаватимуть умови кристалізації сумішей солей, ніж їх індивідуальні криві розчинності.

Слід також зазначити, що при побудові політерм розчинності концентрації розчинів необхідно визначати кількістю молей розчиненої речовини в 1000 г розчинника, тобто в моляльних одиницях: моль/1000 г. Річ в тому, що величини моляльної концентрації, на відміну від молярної концентрації, не залежать від температури. В розрахунках політерм використовували довідкові дані про розчинності солей у воді за різних температур [11].

Результати та їх обговорення

Визначення концентрацій насичених розчинів солей ортофосфатів в сумішах з хлоридом амонію

На першому етапі нами були проведені дослідження з визначення концентрацій насичених розчинів низки фосфатних солей – ортофосфатів амонію, натрію і калію – в сумішах з хлоридом амонію. Результати визначення рівноважних концентрацій цих солей в їх сумішах за температур 14, 40 і 80°C наведені на рис. 1 і 2.

Статистична обробка одержаних даних по дисперсійному співвідношенню Фішера при рівні значущості 0,05 показала, що гіпотеза лінійної залежності величини логарифма концентрації насиченого розчину однієї солі від вмісту в розчині другої солі виконується для всіх вивчених сумішей солей незалежно від наявності в них загальних катіонів або аніонів. Кути нахилу лінійних залежностей на рис. 1 і 2 практично однакові, що підтверджує припущення про те, що природа взаємного впливу солей на їх розчинності однакова і може бути описана однаковими константами k_1 і k_2 в рівнянні Сеченова. Отже, запропоноване рівняння (5) можна використовувати для розрахунку політерм розчинності солей у їх сумішах при заданих співвідношеннях u/x .

Одержання фосфатів амонію на основі доочищеної фосфатної кислоти

Відповідно до запропонованого в роботі [8] способу очищення розчинів ортофосфатної кислоти від токсичних домішок, необхідно провести реакцію осадження гідрофосфату кальцію з одночасною нейтралізацією кислоти аміаком до рН 8.

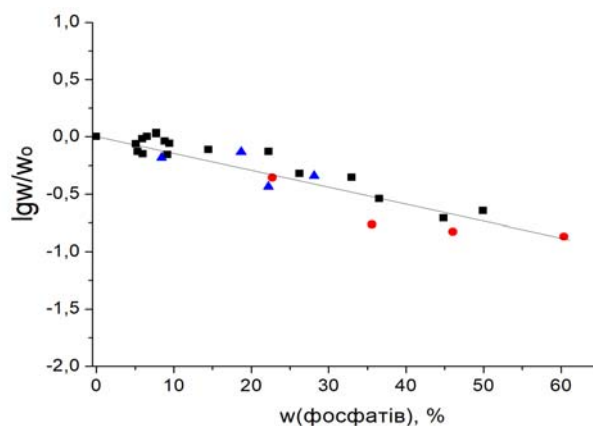


Рис. 1. Залежність логарифму відносної масової концентрації насичених розчинів хлориду амонію від масової концентрації амонійних, натрієвих та калієвих солей ортофосфатної кислоти (чорні точки – для сумішей солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 і K_2HPO_4 з NH_4Cl за температури 14°C, сині точки – для суміші NaH_2PO_4 і NH_4Cl за температури 40°C, червоні точки – для суміші K_2HPO_4 і NH_4Cl за температури 80°C; w – концентрація насиченого розчину хлориду амонію у воді в присутності фосфатних солей; w_0 – концентрація насиченого розчину хлориду амонію у воді за відсутності інших солей)

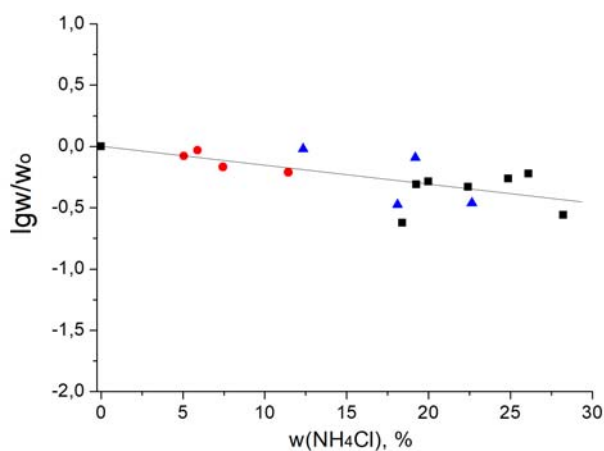


Рис. 2. Залежність логарифму відносної масової концентрації насичених розчинів амонійних, натрієвих та калієвих солей ортофосфатної кислоти від масової концентрації хлориду амонію (чорні точки – для сумішей солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 і K_2HPO_4 з NH_4Cl за температури 14°C, сині точки – для суміші NaH_2PO_4 і NH_4Cl за температури 40°C, червоні точки – для суміші K_2HPO_4 і NH_4Cl за температури 80°C; w – концентрація насичених розчинів фосфатних солей у воді в присутності хлориду амонію; w_0 – концентрація насичених розчинів фосфатних солей у воді за відсутності інших солей)

Наприклад, очищення розчину кислоти з початковою концентрацією 3 моль/кг описується рівнянням:



де число молей хлориду кальцію визначено запропонованою в [8] методикою: не менше 17 г CaCl_2 витрачається на 1 літр розчину кислоти для 95%-го вилучення мікродомішок важких металів, арсену і фтору.

Після відділення осаду CaHPO_4 в розчині міститься 2,85 молей гідрофосфату амонію і 0,3 молей хлориду амонію. Щоб визначити умови селективної кристалізації з такого розчину гідрофосфату амонію, розглянемо політерми розчинності солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і NH_4Cl в їх суміші за умови $y/x = 0,3/2,85 = 0,1$ (рис. 3).

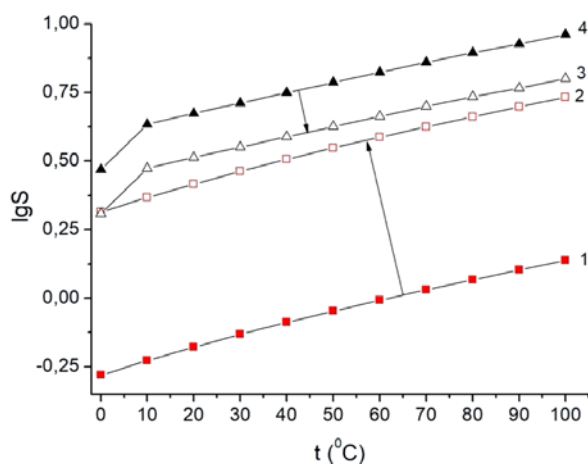


Рис. 3. Політерми розчинності NH_4Cl та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в їх сумішах: 1 – NH_4Cl при $y/x=0,1$; 2 – NH_4Cl при $y/x=0,6$; 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при $y/x=0,6$; 4 – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при $y/x=0,1$. (Стрілками показано напрямок переміщення політерм в міру зменшення вмісту $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в розчині через його осадження)

Згідно з даними рис. 3, найменша розчинність в розчині фосфату амонію спостерігається у NH_4Cl (крива 1, $y/x=0,1$). При 100°C концентрація насиченого розчину NH_4Cl становить 1,38 моль/кг, що в 4,6 разів перевищує її концентрацію 0,3 моль/кг. Якщо випарувати частину розчину, щоб збільшити його концентрацію, наприклад, в 4,5 рази (тобто до початку кристалізації хлориду амонію при цій температурі), то концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ збільшиться до $2,85 \cdot 4,5 = 12,83$ моль/кг. Оскільки концентрація насиченого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (крива 4, $y/x=0,1$) при 100°C становить 9,14 моль/кг, то в осад перейде $12,83 - 9,14 = 3,69$ молей солі.

При зміні складу розчину в процесі кристалізації $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ зміниться розташування кривих розчинності обох солей. Наприклад, після повного осадження $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ співвідношення y/x стане рівним: $(0,3 \cdot 4,5)/9,14 = 0,15$. Крива для NH_4Cl на рис. 3 переміститься трохи вгору, а крива для $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – відповідно вниз. Зростання концентрації насиченого розчину NH_4Cl дозволить продовжити кристалізацію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за рахунок поступового зменшення температури.

Розрахунки показали, що в результаті охолодження розчину, наприклад, до 2°C концентрація насиченого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ складе 2,25 моль/кг, а NH_4Cl – 2,13 моль/кг (криві 2 і 3, $y/x = (0,3 \cdot 4,5)/2,25 = 0,6$). Вихід цільового продукту в осаді складе $(12,83 - 2,25) \cdot 100\% / 12,83 = 82,5\%$ за умови, що весь хлорид амонію залишається в розчині (його концентрація 1,35 моль/кг більше ніж в півтора рази менше концентрації насиченого розчину).

Таким чином, при об'єднанні способів ізотермічної та ізогідричної кристалізації можливо виділити з розчину до 82,5% хімічно чистого (а саме, без токсичних домішок важких металів, арсену і фтору) гідрофосфату амонію. Для підтвердження цього висновку були проведені експерименти по кристалізації $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з розчину складу $2,85(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 0,3\text{NH}_4\text{Cl}$.

У табл. 1 наведені експериментальні та розрахункові дані для цього процесу. Знайдено, що нев'язка балансу становить 4,96%, що можна пояснити втратою частини цільового продукту через його розчинності при промиванні водою. Без такого промивання в порах осаду залишається матковий розчин, який, крім $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, містить сіль NH_4Cl , що забруднює продукт хлорид-іонами. Реакція з нітратом срібла показала відсутність хлоридів у розчинах промитого невеликими порціями дистильованої води осаду $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Рентгенографічні дослідження осаду не показали присутності фази хлориду амонію (основні рефлекси по PCPDFWIN № 73-1491: 32,79; 23,03; 47,05; 40,44 град.). Усі рефлекси на дифрактограмі зразка $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ відповідали довідковими даними для цієї солі (рис.4).

На наступному етапі досліджень нами була розглянута можливість одержання кристалічного $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при підкисленні розчину $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:



Після підкислення розчин буде містити 2,85 молей дигідрофосфату амонію і 3,15 молей

Таблиця 1

Матеріальний баланс процесу кристалізації $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з розчину 2,85 моль $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і 0,3 моль NH_4Cl після випаровування 20,83% води та охолодження реакційної суміші до 2°C

Надходження		Витрата	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
H_3PO_4 (85%)	25,57	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (крист. фаза)	29,90
CaCl_2 (крист. фаза)	1,67	Розчин NH_4Cl	94,30
		(сума води, NH_4Cl та залишку $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	
NH_4OH (25%)	5,25	CaHPO_4	2,04
H_2O	111,92	H_2O , що випарувалася на стадії синтезу	11,00
Всього	144,41	Всього	137,24
		Нев'язка балансу, %	4,96
		Вихід, %	79,5

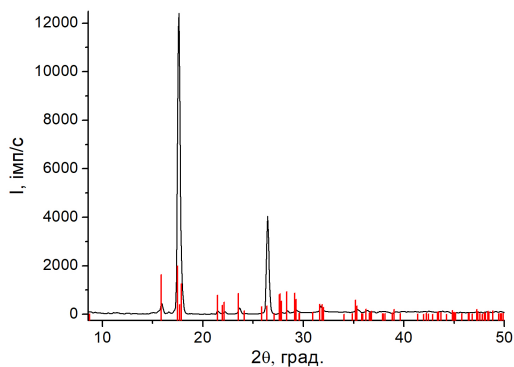


Рис. 4. Дифрактограма зразка $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, одержаного в результаті осадження при 50°C . Червоними лініями вказані довідкові дані для $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ICPDFWIN № 70-1461)

хлориду амонію, тобто $u/x = 3,15/2,85 = 1,1$. Згідно з політермами розчинності (рис. 5), підвищення концентрації, наприклад, в 2,4 рази за рахунок випаровування води призведе до осадження хлориду амонію, а потім і обох солей одночасно. Отже, селективно виділити $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з розчину способом ізотермічної кристалізації неможливо. Дослідження методом РФА показали, що осад є сумішшю солей $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та NH_4Cl .

Однак, згідно з політермою на рис. 5, кристалізацію обох солей можливо провести при зниженні температури: при температурі нижче 50°C почне кристалізуватися $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (концентрація насиченого розчину стає менше, ніж 2,85 моль/кг), а при температурі нижче 10°C почне кристалізуватися NH_4Cl (концентрація насиченого розчину стає менше, ніж 3,15 моль/кг). Таким чином, не знижуючи температуру нижче 10°C , можна вибірково кристалізувати $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. При кристалі-

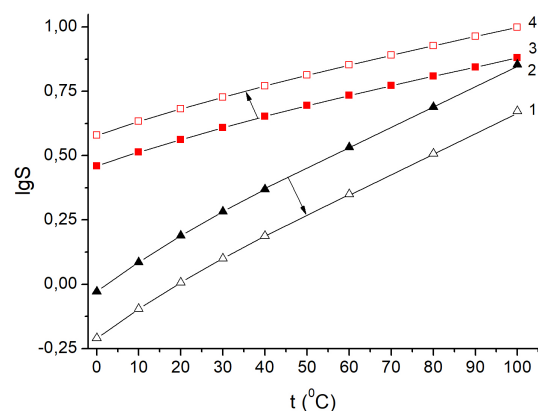


Рис. 5. Політерми розчинності NH_4Cl та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в їх сумішах: 1 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $u/x=2,2$; 2 – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $u/x=1,1$; 3 – NH_4Cl при $u/x=1,1$; 4 – NH_4Cl при $u/x=2,2$. (Стрілками показано напрямок переміщення політерм за мірою зменшення вмісту $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в розчині через його осадження)

зації, наприклад, половини $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при охолодженні розчину до 20°C співвідношення u/x складе $3,15/1,43 = 2,2$. Політерма розчинності солі $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ зміститься нижче на графіку і концентрація її насиченого розчину при 20°C складе 1,0 моль/кг. При цьому збільшиться співвідношення u/x , що ще більше зсуне політерму для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вниз і зумовить подальшу кристалізацію цієї солі.

Експерименти по кристалізації $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з суміші з хлоридом амонію в співвідношенні 2,85:3,15 (табл. 2) показали, що за температури 30°C за дві години в осад переходить 52,4% солі (її склад підтверджено методом РФА). На нашу думку, неповне осадження солі $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при малих значеннях концентрації її насиченого розчину можна пояснити законом діючих мас: чим

менше концентрація реагентів (в нашому випадку мова йде про катіони та аніони солі, що осаджується), тим менше величина пересичення і, відповідно, менше швидкість процесу кристалізації.

Для визначення ступеню чистоти одержаних фосфатів амонію їх наважки розчиняли у бідистильованій воді та за допомогою методів інверсійної полярографії та спектрофотометрії проводили виміри концентрацій сполук Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору. Після чого перевіряли їх рівень зі значеннями гранично допустимих концентрацій (ГДК), які регламентується законодавством для харчових фосфатів: сума важких металів – не більше 5 мг/кг, арсен – не більше 0,5 мг/кг, фтор – 10 мг/кг. Результати досліджень надані у табл. 3. Знайдені кількості токсичних домішок в синтезованих фосфатних солях знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до ГДК, тобто ці солі можуть бути рекомендовані для використання як харчові добавки.

Висновки

У роботі вперше запропонована модифікація формули Сеченова для визначення розчинності солі в розчині іншої солі із загальним аніоном або катіоном (рівняння (5)). Експерименти з селективної кристалізації низки ортофосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію показали, що константи k_1 і k_2 приблизно однакові, що свідчить про однаковий механізм впливу досліджених солей на їх розчинності. Запропонована методика

розрахунку політерм розчинності ортофосфатних солей в їх сумішах з хлоридом амонію, яка дозволяє прогнозувати результати селективної кристалізації солей ортофосфатів. Теоретично і експериментально показано, що способом ізотермічно-ізогідричної кристалізації із розчинів суміші $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і NH_4Cl можливо одержувати хімічно чисту сіль $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з виходом до 79,5%. З підкисленого хлоридною кислотою розчину суміші солей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і NH_4Cl також можливо виділити в осад чистий $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з виходом до 52,4%. Очевидно, що для забезпечення високих ступенів перетворення вихідних реагентів в цільові продукти необхідно проводити процеси кристалізації за циркуляційним схемами, тобто з поверненням в цикл маткових розчинів. Вимірювання концентрацій токсичних сполук Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) і фтору в синтезованих солях показали, що вони знаходяться на рівнях, менших від сучасних вимог до ГДК, тобто ці солі можуть бути рекомендовані для використання як харчові добавки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tekhnologiya pererabotki fosforitov Ukrainy* / I.S. Belogur, I.M. Ryshchenko, A.S. Savenkov, Yu.I. Vetsner // Bull. NTU «KhPI», «Chemistry, chemical technology and ecology». – 2007. – No. 9. – P.125-128.
2. *Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: a short review* / Bahsaine K., Mekhzoum M.M.,

Таблиця 2

Матеріальний баланс процесу кристалізації $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ з розчину 2,85 молей $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і 3,15 молей NH_4Cl за температури 30 °С

Надходження		Витрата	
Речовина	м, г	Речовина	м, г
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (крист. фаза)	29,90	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (крист. фаза)	17,15
NH_4Cl	94,30	Розчин NH_4Cl (сума води, NH_4Cl та залишку $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	112,60
HCl	10,40		
Всього	134,60	Всього	129,75
		Нев'язка балансу, %	3,60
		Вихід, %	52,4

Таблиця 3

Вміст домішок в осадах солей, що були одержані способами ізотермічно-ізогідричної кристалізації (n=7; P=0,95)

Продукт кристалізації	Вміст домішок, мг/кг				
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	As(III)	F
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,6±1,2	1,5±1,5	0,9±1,5	0,34±0,12	8,2±1,8
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,1±1,5	1,6±1,3	0,5±0,15	0,40±0,16	7,0±1,7

Benzeid H., Qaiss A., Bouhfid R. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2022. – Vol.115. – P.120-134.

3. Abdelouahhab M., Manar S., Benhida R. Optimization and evaluation of the effect of impurities on phosphoric acid process performance using design of experiments // *Results Eng.* – 2022. – Vol.15. – Art. No. 100501.

4. A process for removing toxic heavy metals to produce the high purity $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and KH_2PO_4 from a crude phosphoric acid / Han K., Seo S., Lee S., Kim M.J. // *J. Hazard. Mater. Adv.* – 2022. – Vol.8. – Art. No. 100202.

5. A novel approach for removing cadmium from synthetic wet phosphoric acid using sulfide precipitation process operating in batch and continuous modes / Kouzbou S., Gourich B., Gros F., Vial C., Stiriba Y. // *Miner. Eng.* – 2022. – Vol.187. – Art. No. 107809.

6. Removal of cadmium from phosphoric acid in the presence of chloride ions using commercially available anion exchange resins / Marszalek M., Knapik E., Piotrowski M., Chruszcz-Lipska K. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2023. – Vol.118. – P.488-498.

7. Purification of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization / Karshiev B., Seytnazarov A., Alimov U., Namazov S., Reymov A., Rasulov A. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2021. – No. 1. – P.24-34.

8. Очищення прекурсорів синтезу ортофосфатів кальцію методом співосадження / Ніколенко М.В., Василенко К.В., Миргородська В.Д., Кришень В.П., Рищенко І.М. // *Питання хім. та хім. технол.* – 2021. – № 2. – С.81-89.

9. Sokolovsky A.A., Yakhontova E.L. Primenenie ravnovesnykh diagramm rastvorimosti v tekhnologii mineral'nykh solei. – M.: Kimiya, 1982. – 264 p.

10. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents / Nikolenko N.V., Aksenenko E.V., Tarasevich Yu.I., Dubenko A.V., Malakhova E.V. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2018. – No. 5. – P.37-45.

11. Lurie Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii. – M.: Kimiya, 1989. – 448 p.

Надійшла до редакції 05.09.2023

CALCULATIONS OF SOLUBILITY POLYTHERMS OF PHOSPHATE SALTS IN THEIR MIXTURES WITH AMMONIUM CHLORIDE AND OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR SELECTIVE CRYSTALLIZATION OF AMMONIUM ORTHOPHOSPHATES

M.V. Nikolenko ^{a,*}, K.V. Vasylenko ^a, O.K. Grosu ^a, I.M. Ryshchenko ^b, O.I. Yurchenko ^c

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

^c V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: n_nikolenko@ukr.net

The purpose of the work was to determine the optimal conditions for preparation of chemically pure salts of ammonium orthophosphates based on solutions formed after purification of extractable orthophosphoric acid from toxic impurities of d-metals, lead, arsenic and fluorine by their coprecipitation with calcium hydrogen phosphate. Based on the Sechenov's modified formula, a method for calculating the solubility polytherms of orthophosphate salts in their mixtures with ammonium chloride was proposed. For its experimental confirmation, studies were conducted to determine the concentrations of saturated solutions of a number of orthophosphate salts in their mixtures with ammonium chloride at temperatures of 14, 40 and 80°C. The results of the calculations were well confirmed by experiments on selective crystallization. It was shown that the following chemically pure products can be obtained from solutions of mixtures of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and NH_4Cl by the methods of isothermal-isohydric crystallization: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (with a yield of up to 79.5%) and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (with a yield of up to 52.4%). Measurements of the concentrations of Cd(II), As(III), Cu(II), Pb(II) and fluorine in the synthesized salts showed that they were at levels lower than the current requirements for maximum permissible concentrations. Therefore, these salts can be recommended for use as food additives.

Keywords: orthophosphoric acid; coprecipitation; isothermal crystallization; isohydric crystallization; solubility polytherm.

REFERENCES

1. Belogur IS, Ryshchenko IM, Savenkov AS, Vetsner YuI. Tekhnologiya pererabotki fosforitov Ukrainy [Processing technology of phosphorites of Ukraine]. *Bull NTU «KhPI»*. 2007; 9: 125-128. (in Russian).

2. Bahsaine K, Mekhzoum MEM, Benzeid H, Qaiss A, Bouhfid R. Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: a short review. *J Ind Eng Chem.* 2022; 115: 120-134. doi: 10.1016/j.jiec.2022.08.029.

3. Abdelouahhab M, Manar S, Benhida R. Optimization and evaluation of the effect of impurities on phosphoric acid process performance using design of experiments. *Results Eng.* 2022; 15: 100501. doi: 10.1016/j.rineng.2022.100501.

4. Han K, Seo S, Lee S, Kim MJ. A process for removing toxic heavy metals to produce the high purity $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and KH_2PO_4 from a crude phosphoric acid. *J Hazard Mater Adv.* 2022; 8: 100202. doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100202.

5. Kouzbou S, Gourich B, Gros F, Vial C, Stiriba Y. A novel approach for removing cadmium from synthetic wet phosphoric acid using sulfide precipitation process operating in batch and continuous modes. *Miner Eng.* 2022; 187: 107809. doi: 10.1016/j.mineng.2022.107809.

6. Marszalek M, Knapik E, Piotrowski M, Chruszcz-Lipska K. Removal of cadmium from phosphoric acid in the presence of chloride ions using commercially available anion exchange resins. *J Ind Eng Chem*. 2023; 118: 488-498. doi: 10.1016/j.jiec.2022.11.032.

7. Karshiev B, Seytnazarov A, Alimov U, Namazov S, Reymov A, Rasulov A. Purification of wet process phosphoric acid by desulfurization and ammonization. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (1): 24-34. doi: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-24-34.

8. Nikolenko MV, Vasylenko KV, Mirgorodska VD, Kryshen VP, Ryshchenko IM. Ochyshchennia prekursoriv syntezu ortofosfativ kaltsiu metodom spivosadzhennia [Purification of precursors of calcium orthophosphates synthesis by coprecipitation method]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021; (2): 81-89. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2021-135-2-81-89.

9. Sokolovsky AA, Yakhontova EL. *Primenenie ravnovesnykh diagramm rastvorimosti v tekhnologii mineral'nykh solei* [Application of equilibrium solubility diagrams in the technology of mineral salts]. Moscow: Khimiya; 1982. 264 p. (in Russian).

10. Nikolenko NV, Aksenenko EV, Tarasevich YuI, Dubenko AV, Malakhova EV. Charge-controlled adsorption for wide-gap polar adsorbents. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (5): 37-45.

11. Lurie YuYu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya; 1989. 448 p. (in Russian).