

А. С. Антипов (асп., инж.)^{1,2}, В. А. Низов (к. т. н., доц.)²

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХРОМА В ПРОЦЕССЕ ИЗОГИДРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕНАДИОНА НАТРИЯ БИСУЛЬФИТА (2-МЕТИЛ-1,4-ДИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРО-2-НАФТАЛИНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ)

¹ ООО «Новохром»

462353, Оренбургская область, г. Новотроицк, ул. Промышленная 51, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
кафедра технологии неорганических веществ

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

A. S. Antipov, V. A. Nizov

CHROMIUM FRACTIONATION IN THE PROCESS OF ISOGYDRICAL CRYSTALLIZATION OF MENADIONE SODIUM BISULFITE (SODIUM 2-METHYL-1,4-DIOXO-1,2,3,4-TETRAHYDRO-2-NAPHTHALENESULFONATE)

¹ LLC «Novochrom»

51, Promyshlennaya Str., 462353, Novotroitsk, Russia, e-mail: lexrus91@bk.ru

² Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
19, Mira Str., 620002, Ekaterinburg, Russia, e-mail: nizow.vas@yandex.ru

Представлены результаты исследований температурной зависимости растворимости менадиона натрия бисульфита в воде, влияние степени кристаллизации на содержание хрома в менадионе натрия бисульфите (MSB). Показано постоянство концентрации хрома в маточном растворе независимо от достигнутой степени кристаллизации, что свидетельствует о невысоком вкладе изоморфного захвата хрома. Представлена номограмма для определения эффектов кристаллизации и прогнозирования концентраций хрома в готовом MSB.

Ключевые слова: бихромат натрия; витамин К₃; менадион; менадиона натрия бисульфит; менадиона никотинамида бисульфит; 2-метилнафталин; 2-метил-1,4-нафтохинон; регламент ЕС №1831/2003; фракционирование хрома.

В настоящее время ни одно крупное животноводческое и птицеводческое предприятие не обходится без применения в кормах животных витаминов и минералов. В так называемые премиксы и комбикорма входит целый ряд различных витаминов и минеральных веществ, в которых нуждается организм животного для быстрого и полноценного роста. К одному из таких веществ относятся витамины серии К.

Витамины серии К относятся к жирорастворимым витаминам, которые обеспечивают

The temperature dependence of sodium menadione bisulfite solubility in water, the influence of the degree of crystallization on the chromium content in sodium menadione bisulfate (MSB) studies results are represented. The chromium concentration constancy in uterine solution is shown regardless of the degree of achieved crystallization, which indicates a low contribution of isomorphous chromium capture. The effects of crystallization determination and chrome concentration forecasting in finished MSB nomogram is presented.

Key words: chromium fractionation; menadione; menadione nicotinamide bisulfite; menadione sodium bisulfite; 2-methylnaphthalene; 2-methyl-1,4-naphthoquinone; regulation EU No.1831/2003; sodium dichromate; vitamin К₃.

свертываемость крови, а также участвуют в регуляции работы других органов и тканей живых существ, усвоении минеральных веществ и витаминов. К-витаминной активностью обладает целый ряд соединений, однако ключевыми являются витамины К₁, К₂, К₃. В силу технико-экономических причин промышленность выпускает в основном витамин К₃ – 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион), а также его производные 2-метил-1,4-диоксо-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафталинсульфонат натрия (менадиона натрия бисульфит, MSB), 2-метил-1,4-ди-

Дата поступления 16.08.18

оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2-сульфокислоты-3-пиридкарбоксамид (менадиона никотинамида бисульфит, MNB). К товарным продуктам относятся менадиона натрия бисульфит и менадиона никотинамида бисульфит. Применение этих витаминов снижает гибель поголовья от всевозможных кровотечений. Кроме того, менадиона натрия бисульфит при определенных заболеваниях показан и человеку, фармацевтическое название препарата – викасол.

Непревзойденным на сегодняшний день по простоте и технико-экономическим показателям промышленным способом производства менадиона является окисление 2-метилнафталина соединениями шестивалентного хрома в кислой среде при нагревании^{1–3}. В частности, этот способ реализуют единственное производство витамина К₃ в России в городе Новотроицке Оренбургской области, а также компания Diox SA (Уругвай), являющаяся одним из крупнейших производителей витамина К₃.

В настоящее время остро стоит проблема качества и безопасности для человека продуктов питания, в том числе продукции животноводства и птицеводства. Поэтому на применяемые в кормах вещества накладывается ряд ограничений на вредные примесные компоненты в зависимости от способа их получения.

Применение высокотоксичных соединений шестивалентного хрома в технологии обуславливает жесткие ограничения по остаточному содержанию соединений хрома в товарных продуктах. Регламент ЕС №1831/2003 ограничивает содержание хрома в менадионе натрия бисульфите на уровне 45 мг/кг, в менадионе никотинамида бисульфите 142 мг/кг. Несоблюдение столь жестких кондиций в действующем производстве приводит к накоплению неостребованной продукции, что значительно снижает технико-экономические показатели передела. Анализ статистических данных⁴ показал, что однозначная корреляция содержания хрома в конечных продуктах MSB, MNB и менадионе, как исходном промежуточном соединении, не обнаруживается. Целью настоящей работы является исследование влияния степени кристаллизации на содержание хрома в менадионе натрия бисульфите как первом товарном продукте технологии производства.

Классическая схема получения MSB заключается во взаимодействии раствора бисульфита натрия с менадионом при нагревании и последующем охлаждении до 0 °С⁵.

Несмотря на то, что MSB известен более 80 лет, исчерпывающих данных о растворимости менадиона натрия бисульфита в воде при

различных температурах в доступных источниках информации обнаружить не удалось. В частности, источники^{6–8} сообщают о высокой растворимости последнего в воде. В журнале европейского органа по безопасности пищевых продуктов (EFSA)⁹ растворимость MSB в размере 0.5 мг/мл представлена одной точкой вне зависимости от температуры. Обнаруженные данные по растворимости MSB в системе вода–метанол, вода–этанол, вода–пропанол-1, вода–пропанол-2, вода–пропандиол-1,2, вода–глицерин¹⁰ не могли быть использованы для надежной оценки эффектов фракционирования хрома. Ввиду отсутствия в доступных источниках исчерпывающей информации по растворимости MSB в воде в зависимости от температуры, единственным и наиболее логичным решением было признано определение этой зависимости на реальных образцах.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовался промышленный образец MSB производства ООО «Новохром», с содержанием менадиона 51.5% или тригидрата MSB 98.8%. Образец был дополнительно очищен в режиме изогидрической перекристаллизации. Для этого 500 г исходного продукта растворяли в 1152 г воды при температуре 35–40 °С при перемешивании в течение 30 мин, с последующей контрольной фильтрацией раствора. Фильтрат охлаждали в течение 3 часов до 2 °С, после чего выпавшие кристаллы MSB отделяли, промывали 200 мл бутанола-1 и сушили при 40 °С в течение 24 ч. Полученный MSB содержал 52.07% чистого менадиона, что соответствует содержанию тригидрата MSB на уровне 99.9%. Определение менадиона проводилось методом спектрофотометрии на спектрофотометре ПЭ-3000УФ при длине волны 250 нм.

Исследование растворимости MSB в воде при различных температурах проводилось в режиме растворения. Для этого в 100 мл воды при определенной температуре добавлялись небольшие порции (0.1 г) MSB с выдержкой при перемешивании при данной температуре в течение 60 мин. Если по прошествии времени кристаллы до конца не растворялись, то эта концентрация принималась за точку насыщения раствора при данной температуре. Если кристаллы растворялись быстрее, чем за 60 мин, то добавлялась следующая порция кристаллов. Температурная зависимость, полученная аппроксимацией экспериментальных данных, представлена на рис. 1.

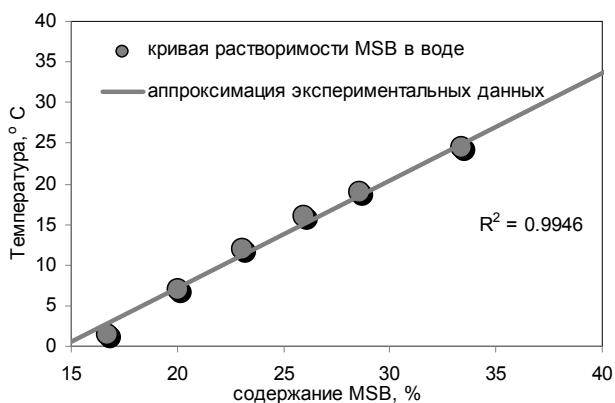


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости MSB в воде

Исследование фракционирования хрома в режиме изогидрической кристаллизации MSB проводилось с использованием образца MSB с условным содержанием менадиона 51.5%, хрома 58.1 мг/кг. Определение содержания хрома проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2000. Образец MSB массой 250 г растворяли в 500 г воды при 35–40 °С с включенной мешалкой. Полученный раствор объемом 657 мл отфильтровывали. Для проведения серии опытов брали по 94 мл фильтрата и охлаждали до заданной температуры с последующей фильтрацией выпавших кристаллов на вакуумном фильтре, отжиме в течение 3 мин, промывкой бутанолом. Расчет практических коэффициентов сокристаллизации между кристаллами и маточным раствором, коэффициента концентрирования микропримеси в маточном растворе, коэффициента очистки кристаллов проводился по формулам 1–3, исходя из относительных концентраций хрома к основному веществу по аналогии с рекомендованным подходом в ¹¹.

$$D = \frac{a_{кр}}{c_{кр}} \div \frac{a_{м}}{c_{м}}; \quad (1)$$

$$K_{кр} = \frac{a_{исх}}{c_{исх}} \div \frac{a_{кр}}{c_{кр}}; \quad (2)$$

$$K_{м} = \frac{a_{м}}{c_{м}} \div \frac{a_{исх}}{c_{исх}}; \quad (3)$$

где D – коэффициент сокристаллизации хрома между кристаллами и маточным раствором;

$K_{кр}$ – коэффициент очистки кристаллов;

$K_{м}$ – коэффициент обогащения хромом маточного раствора;

a_i – концентрация хрома в кристаллах, маточном, исходном растворе;

c_i – концентрация основного вещества в кристаллах, маточном, исходном растворе.

Полученные результаты представлены в табл. 1. Полученные данные по зависимости коэффициента сокристаллизации представлены на рис. 2–4.

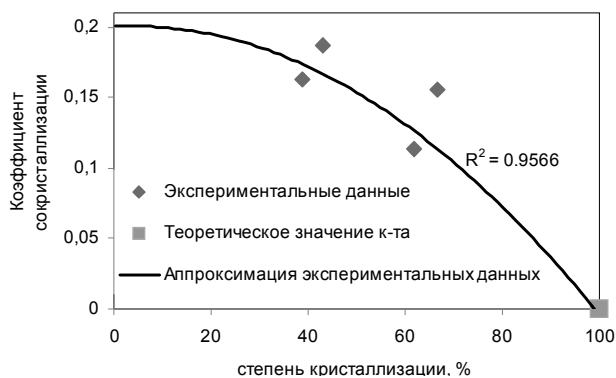


Рис. 2. Зависимость коэффициента сокристаллизации хрома от степени кристаллизации MSB

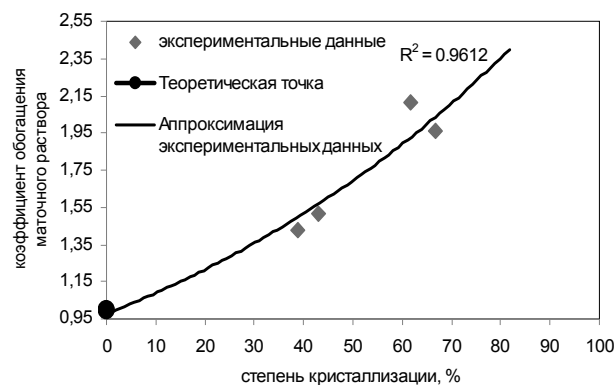


Рис. 3. Зависимость коэффициента обогащения маточного раствора хромом от степени кристаллизации MSB.

Таблица 1

Результаты исследований процесса изогидрической кристаллизации MSB

Содержание менадиона, %	Температурный диапазон кристаллизации, °С	Хром в MSB, мг/кг	Хром в растворе, мг/кг	Концентрация MSB тригидрата, %	Степень кристаллизации, %	Эффекты фракционирования		
						$K_{кр}$	$K_{м}$	D
7.07	35-1	15.7	13.7	13.56	66.71	3.28	1.96	0.16
7.95	35-5	12.4	16.6	15.25	61.83	4.15	2.11	0.11
11.04	35-10	14.6	16.5	21.18	43.00	3.53	1.51	0.19
11.68	35-14	12	16.5	22.41	38.74	4.29	1.43	0.16
16.7			16.5	32.04				

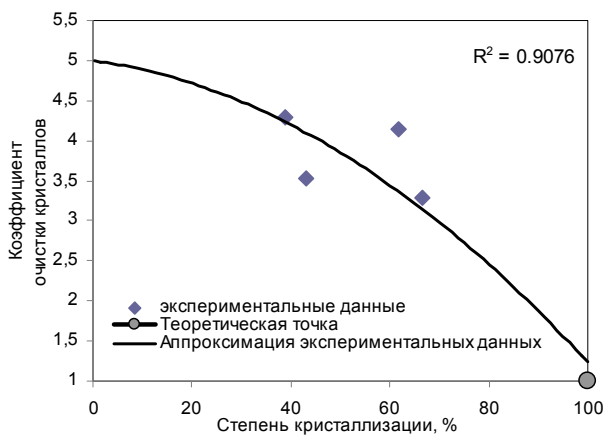


Рис. 4. Зависимость коэффициента очистки кристаллов MSB от степени кристаллизации

Результаты и их обсуждение

Аппроксимация представленных зависимостей основывается на теории кристаллизации¹¹, зависимость практического коэффициента сокристаллизации микропримеси от степени кристаллизации может быть представлена как:

$$D_{np} = \frac{(1-\alpha)^{-\lambda p} - 1}{\alpha} (1-\alpha)$$

где λ – равновесный коэффициент сокристаллизации,
 α – степень кристаллизации.

При этом справедливы уравнения, связывающие коэффициент сокристаллизации с коэффициентом очистки кристаллов и обогащением маточного раствора:

$$\frac{1}{K_{кр}} = \frac{D}{\alpha D + 1 - \alpha}; K_m = \frac{1}{\alpha D + 1 - \alpha}$$

Строго говоря, представленные соотношения адекватно описывают механизм сокристаллизации изоморфных примесных компонентов, где реализуется линейный закон Хлопина (в процессе достигается истинное равновесие по распределению микропримеси между твердой фазой и маточным раствором) или дифференциальный Дернера-Хоскинса (в процессе достигается равновесие между поверхностью растущего кристалла и маточным раствором)¹¹. Разница в конечных эффектах фракционирования, очевидно, состоит в том, что в первом случае растет кристалл с усредненным равномерным содержанием микропримеси. Во втором случае растет слоистый кристалл с неравномерным содержанием микропримеси. Практическое прогнозирование конечных эффектов фракционирования при кристаллизации MSB, по-видимому, можно осуществить на основании анализа графических зависимостей представленных на рис. 5.

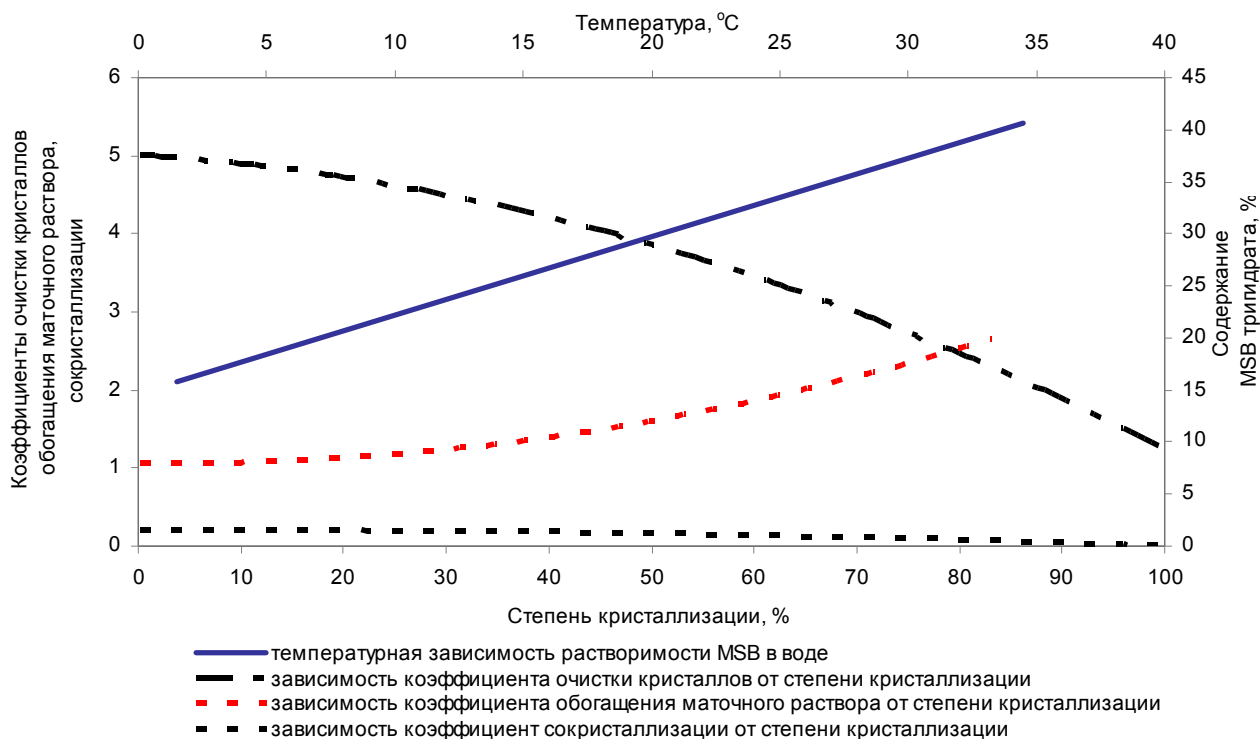


Рис. 5. Номограмма для определения эффектов кристаллизации MSB

Обращает на себя внимание постоянство содержания хрома в маточном растворе, независимое от достигнутой степени кристаллизации. Такой характер распределения, по-видимому, свидетельствует о том, что изоморфный захват хрома кристаллизующимся MSB не является преобладающей причиной загрязнения, по-видимому, большую роль играет неполнота удале-

ния маточного раствора при разделении фаз. Практический вывод из этого положения состоит в том, что для уменьшения содержания хрома в MSB для его промывки необходимо использовать аппаратное оформление, обеспечивающее режим, близкий к идеальному вытеснению и использование центрифуг с минимальным остаточным содержанием маточного раствора.

Литература

1. Fieser L.F. Convenient procedures for the preparation of antihemorrhagic compounds // *Journal of Biological Chemistry*.— 1940.— №133.— Pp.391-396.
2. Anderson R.J., Newman M.S. The chemistry of the lipids of *Tubercle Bacilli*// *Journal of Biological Chemistry*.— 1933.— №103.— Pp.405-412.
3. Патент № 2420512 РФ. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона/ Петров Л.А., Еремин Д.В. // Федеральный институт промышленной собственности.— 2011.
4. Антипов А.С., Низов В.А. Анализ возможностей получения менадиона с наименьшим содержанием примесей хрома // *Баш. хим. ж.*— 2018.— Т.25, №1.— С.27-32.
5. Carmack M., Moore M. B., Earl Balis M. The Structure of the Antihemorrhagic Sodium Bisulfite Addition Product of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone (Menadione) // *J. Am. Chem. Soc.*— 1950.— Т.72, №2.— Pp.844-847.
6. Шнайдем Л.О. Производство витаминов.— М.: Пищевая промышленность, 1973.— 443 с.
7. Березовский В.М. Химия витаминов.— М.: Пищевая промышленность, 1973.— 632 с.
8. Buhler V. *Vademecum for Vitamin Formulations*.— Stuttgart: CRC Press, 2001.— 144 p.
9. Scientific Opinion on the safety and efficacy of vitamin K3 (menadione sodium bisulphite and menadione nicotinamide bisulphite) as a feed additive for all animal species // *EFSA Journal*.— 2014.— Т.12, №1.— Pp.3532.
10. Cheng-Ying Song, Hong-Zhi Shen, Jian-Hong Zhao, Liu-Cheng Wang, and Fu-An Wang., Solubilities of Menadione Sodium Bisulfite in Water + (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propanediol, and Glycerin, Respectively) from (297.67 to 337.76) K // *J. Chem. Eng.*— 2008.— №53.— Pp.2288-2290.
11. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ.— Л.: Химия, 1969.— 480 с.

References

1. Fieser L.F. [Convenient procedures for the preparation of antihemorrhagic compounds]. *Journal of Biological Chemistry*, 1940, no.133, pp.391-396.
2. Anderson R.J., Newman M.S. [The chemistry of the lipids of *Tubercle Bacilli*]. *Journal of Biological Chemistry*, 1933, no.103, pp.405-412.
3. Petrov L.A., Eremin D.V. *Sposob polucheniya 2-metil-1,4-naftokhinona* [The method of obtaining 2-methyl-1,4-naphthoquinone]. Patent RF no.2420512, 2011.
4. Antipov A.S., Nizov V.A. *Analiz vozmozhnostey polucheniya menadiona s naimen'shim soderzhaniyem primesey khroma* [Analysis of the possibilities of producing menadione with the lowest chromium content]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.1, pp.27-32.
5. Carmack M., Moore M. B., Earl Balis M. [The Structure of the Antihemorrhagic Sodium Bisulfite Addition Product of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone (Menadione)]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, vol.72, no.2, pp.844-847.
6. Shnaydman L.O. *Proizvodstvo vitaminov* [Production of vitamins]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1973, 443 p.
7. Berезovskiy V.M. *Khimiya vitaminov* [Chemistry of vitamins]. Moscow, Pishchevaya promyshlennost' Publ., 1973, 632 p.
8. Buhler V. [Vademecum for Vitamin Formulations]. Stuttgart, CRC Press, 2001, 144 p.
9. Scientific Opinion on the safety and efficacy of vitamin K3 (menadione sodium bisulphite and menadione nicotinamide bisulphite) as a feed additive for all animal species // *EFSA Journal*.— 2014.— Т.12, №1.— Pp.3532.
10. Cheng-Ying Song, Hong-Zhi Shen, Jian-Hong Zhao, Liu-Cheng Wang, and Fu-An Wang. [Solubilities of Menadione Sodium Bisulfite in Water + (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propanediol, and Glycerin, Respectively) from (297.67 to 337.76) K]. *J. Chem. Eng.*, 2008, no.53, pp.2288-2290.
11. Stepin B.D., Gorshteyn I.G., Blyum G.Z., Kurdyumov G.M., Ogloblina I.P. *Metody polucheniya osobo chistykh neorganicheskikh veshchestv* [Methods of obtaining highly pure inorganic substances]. Leningrad, Khimiya Publ., 1969, 480 p.