

УДК 661.631

М.И. Никандров, И.С. Никандров, Ю.В. Краснов

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОДНО-, ДВУХ –
И ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Определено влияние скорости охлаждения на величину пересыщений, размеры и фильтрующие свойства кристаллов безводного и одноводного мононатрий фосфата, семиводного динатрий фосфата и десятиводного тринатрий фосфата.

Ключевые слова: мононатрийфосфат, динатрийфосфат, тринатрийфосфат, кристаллизация, скорость, пересыщение, качество.

В России фосфаты натрия выпускаются в виде двенадцативодных кристаллогидратов. Низкая концентрация основного вещества в них делает рентабельным их производство только на малотоннажных установках мощностью 5 – 20 тыс./год с транспортированием продукта в радиусе до 400-500 км от места производства. При этом очевидна необходимость создания гибких ресурсосберегающих технологических систем, позволяющих в зависимости от конъюнктуры на рынке выпусков фосфаты натрия любого вида.

Практический интерес представляет переход на выпуск более концентрированных, менее обводненных фосфатов натрия, включая безводный малонатрий фосфат, семиводный динатрий фосфат и десятиводный тринатрийфосфат. С этой целью выполнено исследование кристаллизации данных фосфатов из растворов нейтрализации фосфорной кислоты.

С целью определения условий получения безводного мононатрий фосфата (МНФ) и его безводной соли изучена кристаллизация из растворов, содержащих 61% МНФ и 67% МНФ политермическим методом.

Как видно из табл. 1, кристаллы безводной соли даже при больших скоростях охлаждения (3 град/ч) обладают большими изометричными формами и, как следствие, лучшими фильтрующими свойствами, по сравнению с одноводной солью. Большой съём осадка безводной соли (550 кг/м²ч) объясняется меньшей вязкостью раствора при конечной температуре кристаллизации (57,4 °С), чем для осаждения одноводного МНФ (40,8°С).

Таблица 1

Кристаллизация мононатрий фосфата

Доля МНФ в исходном растворе, % масс	Скорость охлаждения, град/час	Время фильтрации, мин	Съём осадка на фильтре, кг/(м ² час)
61	2,4	2,1	206
	1,6	1,17	340
	1,3	0,8	496
	0,9	0,65	600
67	3,0	0,5	550

Исследование пересыщений в изученных растворах показало, что для раствора с долей 67% МНФ величина пересыщения равна 1,1% при скорости 2,2 град/ч. Для раствора концентрацией 61% МНФ величина пересыщения составляет 1,7% при скорости охлаждения 2,4 град/ч.

Величину пересыщения определяли по разности концентраций раствора в момент осаждения первых кристаллов соли (C_{Π}) и в насыщенном равновесном растворе ($C_{Н}$):

$$\Pi = C_{\Pi} - C_{Н}$$

Величину относительного пересыщения (Π') принимали из отношения

$$\Pi' = \Pi / C_{\Pi} = (C_{\Pi} - C_{Н}) / C_{\Pi} = 1 - C_{Н} / C_{\Pi}$$

Величина относительного пересыщения для безводной соли составляет 0,0108/ - 0,0164 тогда как для одноводного моонатрийфосфата она равна 0,0297, т.е. в два-три раза больше. Это и определяет образование большего числа зародышей, а следовательно, получение более мелких и хуже фильтрующих кристаллов одноводной соли.

В полученных кристаллах моонатрий фосфата находится аналитически менее 0,00024% мышьяка, что ниже допустимой (0,0005%) величины. Коэффициент распределения мышьяка между маточным раствором и кристаллами для безводного МНК равен 73, для одноводного МНК – 53.

Изучена кристаллизация семиводного динатрий фосфата (ДНФ) из раствора, содержащего 41,6% ДНФ полученного нейтрализацией термической фосфорной кислоты содовой суспензией с долей соды 460 г/л (ДНФ 7,2% в раствор и 9% твердой соды). Раствор охлаждали с температуры 80 °С до достижения перитектической температуры 35,4 °С. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллизация динатрий фосфата

Доля ДНФ в исходном растворе % масс	Скорость охлаждения раствора град/час	Время фильтрации, мин	Доля кристаллов от масс исходного раствора, %	Средний диаметр кристаллов, мм
41,4	5,4	6,8	49,1	0,062
41,4	5,2	8	50,5	0,068
41,4	4,5	5,4	48,9	0,081
41,6	4,3	5,2	48,9	0,074
41,6	3,8	4,7	48,8	0,106
41,6	3,5	4,5	48,7	0,093
41,6	3,1	4,0	48,8	0,121
41,7	2,7	3,3	48,7	0,138
41,8	2,5	2,4	48,8	0,191
41,8	2,3	2,1	48,7	0,163
41,2	2,1	1,5	48,4	0,208
41,4	1,7	1,1	48,6	0,217
28,2 *	2,5	1,8	47,2	0,192
28,2 *	2,2	1,6	49,5	0,202

* осаждается двенадцативодный ДНФ.

С уменьшением скорости охлаждения раствора с 5,4 до 1,7 град/ч размеры выделяемых кристаллов возрастают и соответственно улучшаются их фильтрующие свойства.

Как видно из рис. 1, с уменьшением скорости охлаждения с 5,4 до 3 град/ч сьем кристаллов на фильтре линейно меняется со 150 до 600 кг/(м²ч). При скорости охлаждения менее 2,5 град/ч фильтрующие свойства кристаллов резко возрастают, достигая 1000 кг/(м²ч) при скорости охлаждения 1,8 град/ч. При кристаллизации двенадцативодной соли сьем кристаллов составляет при скорости охлаждения 2,2 – 2,5 град/ч 630 – 740 кг/(м²ч).

Судя по полученным данным (табл. 3) с ростом скорости охлаждения раствора величина пересыщения раствора увеличивается. Так, для раствора, содержащего 41,6% ДНФ, при скорости охлаждения 2,3 град/ч пересыщение равно 0,64%, а при скорости 4,6 град/ч 1,33%.

Повышение концентрации раствора способствует понижению пересыщения, хотя одновременный рост вязкости раствора должен был, наоборот, способствовать увеличению пересыщения. Поскольку одновременно растет температура насыщения, то это способствует понижению вязкости раствора. При этом, видимо, влияние роста температуры превышает влияние роста концентрации раствора на его вязкость. Поэтому при более низких концентрациях и температурах насыщенного раствора вероятность образования устойчивых центров кристаллизации при малых значениях пересыщений во много раз меньше из-за малой

вероятности значительных флуктуаций. В этих условиях образования пространственно ориентированных агрегатов молекул возможно лишь при больших пересыщениях.

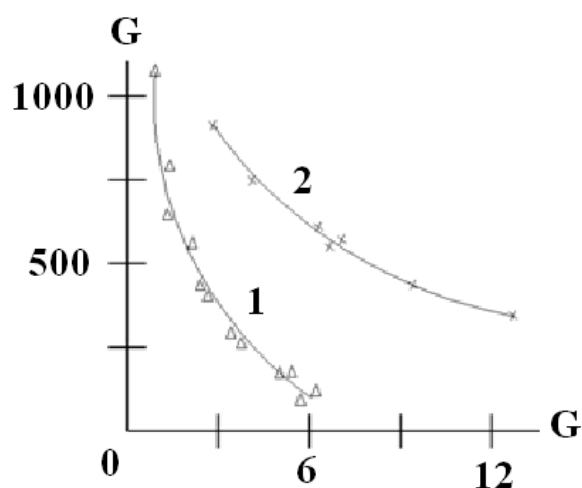


Рис. 1. Влияние скорости охлаждения (ΔT , град/час) на съем кристаллов на фильтре (G , кг/(м² час)) динатрий фосфата (1) и тринатрий фосфата (2)

Таблица 3

Пересыщение в растворах динатрий фосфата

Доля ДНФ в исходном растворе, % (масс.)	Величина переохлаждения, °С	Скорость охлаждения, град/ч	Пересыщение, % (масс.)
33,1	0,40	2,1	0,83
35,7	0,40	2,2	0,80
38,0	0,38	2,0	0,72
41,6	0,36	2,3	0,64
41,6	0,72	3,6	0,92
41,6	1,02	4,6	1,33

Коэффициент распределения мышьяка между раствором и твердой фазой оценивается величинами $K_p=16\div 26$ при скоростях охлаждения 2,3–4,6 град/ч.

При многократном возврате маточного раствора на стадию нейтрализации кислоты доля мышьяка в кристаллах постепенно растет (рис. 2). После 5-кратного возврата маточника количество мышьяка в продукте приближается к допустимому уровню (0,0002% (масс.)).

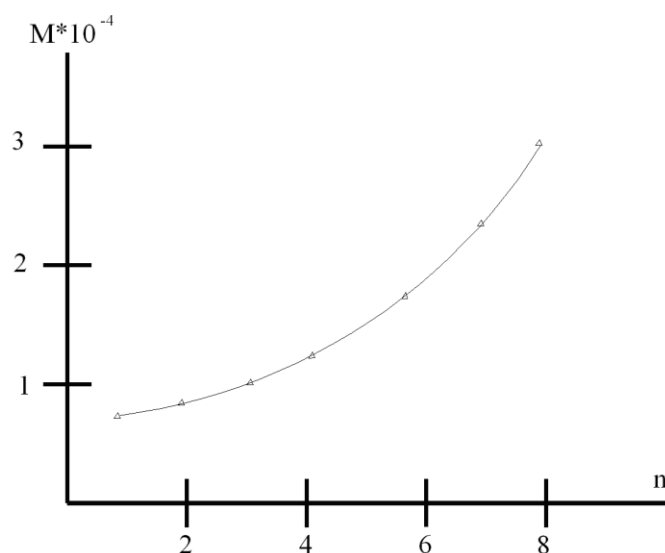


Рис. 2. Влияние числа возвратов маточника на нейтрализацию (n) на содержание мышьяка в выделяемых кристаллах (M , % масс.)

Изучена кристаллизация десятиводного тринатрий фосфата (ТНФ) из раствора, содержащего 36,6% ТНФ. Для его получения раствор динатрий фосфата, содержащий 52 % ДНФ, нейтрализовали твердым едким натром и разбавляли водой до достижения концентрации 36,6% ТНФ. Данный раствор с температурой 85 °С охлаждали с заданной скоростью до температуры (54 °С) перитектики. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кристаллизация тринатрий фосфата

Доля ТНФ в исходном растворе, % масс	Скорость охлаждения раствора, град/ч	Время фильтрации, мин	Доля кристаллов от масс исходного раствора, %	Средний диаметр кристаллов, мм
36,6	12	4,9	48,2	0,292
36,6	11	4,1	48,8	0,270
36,6	10,2	3,3	48,7	0,262
36,6	8,6	2,3	49,4	0,254
36,6	7,8	1,9	48,8	0,162
36,6	6,5	1,5	48,6	0,150
36,6	3,2	1,2	48,7	0,143
25,0 *	10	4,4	38,6	0,133
25,0 *	8	2,7	38,4	0,162
25,0 *	4	2,1	38,4	0,187

* в осадке двенадцативодный тринатрий фосфат.

Исследование показало, что с уменьшением скорости охлаждения происходит образование более крупных изометричных кристаллов с лучшими фильтрующими свойствами. Так, при скорости охлаждения 12 град/ч 60% кристаллов имеют размер менее 100 мкм, тогда как при скорости охлаждения 7,8 град/ч количество кристаллов такого размера уже составляет 17% от общей массы кристаллов. При скорости охлаждения раствора 3,2 град/ч доля кристаллов размером менее 100 мкм снижается до 10%, а основная часть кристаллов (73%) имеет размер 320 – 500 мкм.

С ростом доли крупных кристаллов в осадке растёт и производительность фильтрации суспензии на фильтре (рис. 1). Съём осадка на фильтре меняется в пределах от 235-350 кг/(м²ч) при скорости охлаждения 10–12 град/ч до 780–870 кг/(м²ч) при скорости охлаждения 3,2–6,5 град/ч.

При равных скоростях охлаждения раствора, как видно из рис. 1, фильтрующие свойства кристаллов тринатрийфосфата существенно выше чем у динатрийфосфата. Это объясняется значительно меньшей вязкостью равновесных насыщенных растворов тринатрийфосфата, по сравнению с вязкостью растворов динатрийфосфата [2].

Таблица 5

Пересыщение в растворах тринатрийфосфата при температурах 55 – 78 °С

Температура, °С			Доля ТНФ в исходном растворе, %	Скорость охлаждения, град/ч	Пересыщение, %
начала кристаллизации	полного растворения кристаллов	переохлаждения			
77,86	78,10	0,24	36,66	7,2	0,22
77,77	78,10	0,33	36,66	8,5	0,33
77,73	78,18	0,45	36,66	10,7	0,41
67,91	68,26	0,35	32,4	8,1	0,36
60,07	60,39	0,32	30,7	7,8	0,38
55,40	55,78	0,38	26,2	8,1	0,46

Результаты определения пересыщений в растворах системы представлены в табл. 5.

При скорости охлаждения 8 град/час величина достигаемых пересыщений раствора в момент выпадения первых кристаллов тринатрийфосфата десятиводного относительно меньше, чем при кристаллизации динатрийфосфата семиводного.

С повышением концентрации раствора тринатрийфосфата с 26,2 до 36,66% величина пересыщения понижается с 0,46 до 0,33% (в 1,4 раза).

В полученных кристаллах доля общего P_2O_5 менялась в пределах 20,2-20,4%, доля нерастворимого в воде остатка равна 0,0025-0,0026 %, а рН 1%-ного водного раствора равна 12,0 – 12,5.

Сравнение результатов кристаллизации фосфатов натрия различной замещенности показывает, что с ростом числа замещающих ионов натрия одновременно с уменьшением растворимости фосфатов снижаются значения пересыщений в растворах с 1,1 – 1,7 % для мононатрий фосфата до 0,6–1,4% для динатрийфосфата и до 0,2 – 0,4 % для тринатрий фосфата. Это сказывается как на размерах выпадающих кристаллов, так и на производительности их разделения на фильтре.

Разработанная технология реализуется по технологической схеме, представленной на рис. 3.

Приготовление содовой суспензии ведется периодически в содорастворителе Р-04. Для производства мощностью 6000 т/год тринатрийфосфата десятиводного в содорастворитель Р04 заливают воду в количестве 1,4-1,5 м³ с температурой ~ 20 °С и фосфорную кислоту в количестве 0,150 м³. Затем включают вентилятор В06 и мешалку содорасторителя и в течение 30 минут секторным питателем ПТ05 подают соду из бункера Е01. После завершения подачи соды в течение 5 минут добавляют еще 0,060 м³ фосфорной кислоты и суспензию выдерживают в течение 1 часа и подают с температурой 60-80 °С в нейтрализатор первой ступени Р09.

Газы дыхания из бункера соды Е01, реактора содорастворения Р04, реактора-нейтрализатора Р09 отсасываются вентилятором В06 и очищаются промывкой в скруббере С07, орошаемым водой. После заливки реактора Р09 содовой суспензией начинают подавать фосфорную кислоту со скоростью 1-1,5 м³/ч. После завершения слива кислоты раствор выдерживают 1,5-2 ч при температуре 80 °С. Раствор содержит 52-53% ДНФ.

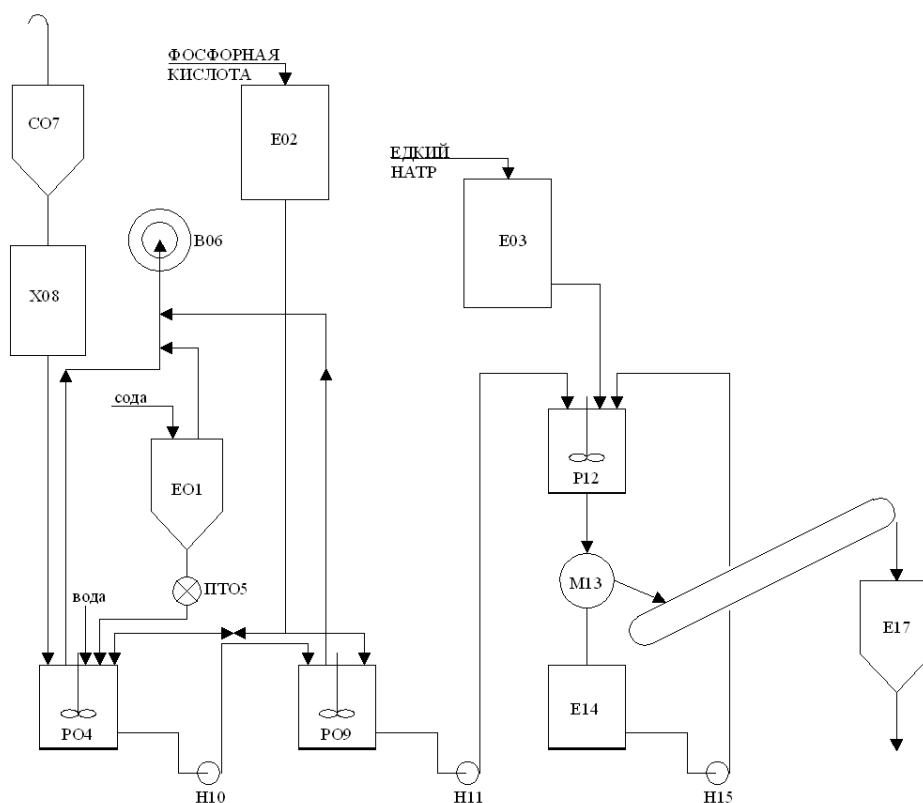


Рис. 3. Технологическая схема производства концентрированных динатрий и тринатрий фосфатов

1,7-1,8 м³/ч раствора из Р09 насосом Н11 подают в реактор-осадитель тринатрий фосфата Р12 и включают мешалку. Затем в реактор Р12 насосом Н15 заливают 2,2-2,5 м³/ч возвратного маточника из емкости Е14. После этого включают подачу охлаждающей воды в рубашку реактора Р12 и начинают подачу едкого натра из мерника Е03 в количестве 0,53-0,55 м³/ч в течение 30-40 мин. Нейтрализованный раствор содержит 41,5 % ТНФ. После охлаждения массы в реакторе Р12 до температуры 54°С в течение 3,5-4 ч процесс завершают и суспензию подают на центрифугу М13 типа ФГН-100. Отжатые кристаллы с влажностью 1-3 % масс срезаются на наклонный ленточный конвейер ПТ16, которым подаются в бункер Е17. Из бункера Е17 продукт поступает на фасовку.

Маточный фугат собирают в емкость Е14, подогреваемую водой до температуры не ниже 60°С.

При переходе на выпуск динатрий фосфата семиводного технологический процесс ведут следующим образом. Раствор динатрий фосфата из реактора Р-09 с содержанием 41,5% ДНФ подают в реактор-осадитель Р12 на кристаллизацию.

Раствор динатрий фосфата с температурой 65-70°С заливают в реактор Р12 в количестве 3,6-3,7 м³. Затем включают мешалку, подают охлаждение и из емкости Е14 2-2,2 м³ маточного фугата от предыдущей операции выделения кристаллов динатрий фосфата.

Кристаллизацию ведут в течение 5-8 часов до достижения температуры 35°С. После этого подачу охлаждения прекращают и суспензию разделяют на центрифуге М13.

*Дата поступления
в редакцию 07.07.2010*

M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov, J.V.Krasnov

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF ONE-, TWO - AND TREHZAMESCHENNYH SODIUM PHOSPHATE

Crystallization monosodium – disodium and three sodium phosphate is studding. results for technological scheme of production phosphate is giving.

Key words: monosodium phosphate, disodium phosphate, trisodium phosphate, crystallisation, size of crystals.