

УДК 661.631

М.И. Никандров, И.С. Никандров

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СОДОВОЙ СУСПЕНЗИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Дзержинский политехнический институт (филиал НГТУ им. Р.Е. Алексеева)

Изучена кинетика растворения соды в воде и растворе динатрийфосфата, и взаимодействие соды с фосфорной кислотой. Получен технологический режим процесса

Ключевые слова: сода, растворение, нейтрализация, скорость, массопередача.

При получении фосфатов натрия для нейтрализации фосфорной кислоты применяют соду. При этом соду чаще всего предварительно растворяют в воде с получением суспензии, содержащей 430-470 т/л карбоната натрия. Доля твердой фазы в такой суспензии составляет 12% (Ж:Т=(7-8):1). Для исключения необходимости упарки нейтрализованного раствора динатрий-фосфата или тринатрийфосфата целесообразно использовать более концентрированную суспензию доля карбоната натрия в которой достигает 520-540 т/л. Это позволяет выделять фосфаты в виде более концентрированных десятиводного тринатрия и семиводного динатрийфосфатов вместо двенадцативодных солей [1, 2].

Сведения о скоростях растворения соды в растворах фосфатов отсутствуют. Расчет материальных балансов нейтрализации показано, что для получения десятиводного тринатрий фосфата растворение соды следует вести в растворе динатрий фосфата концентрацией 15-20%.

Исследование кинетики изотермического растворения соды при температурах 40-90°C показало, что растворимость карбоната натрия совместно в растворах с фосфатом натрия по сравнению с водой снижается незначительно. Как видно из рис. 1 растворение карбоната натрия, как и в воде, завершается при 80°C за 40-50 мин.

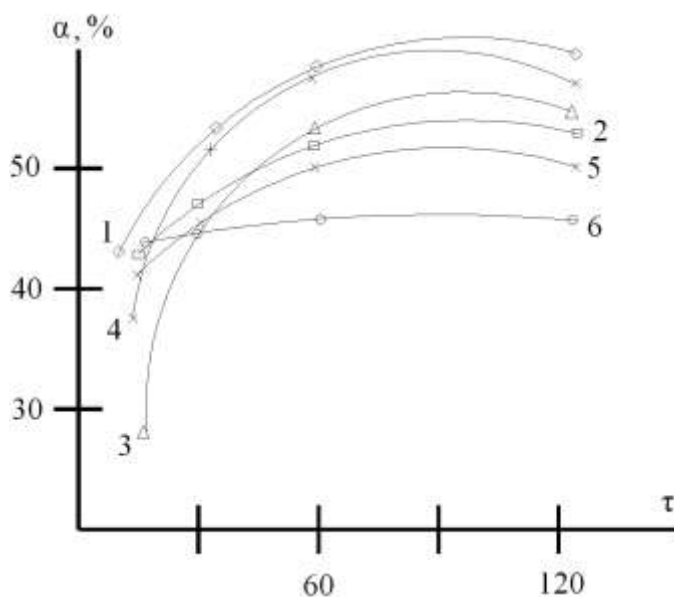


Рис. 1. Влияние времени растворения соды (τ , мин) на степень растворения навески α :
 1 – в воде при 80°C; 2 – в растворе динатрийфосфата (ДНФ) 11% 80°C; 3 – в растворе динатрийфосфата (ДНФ) 20% 40°C; 4 – в растворе динатрийфосфата (ДНФ) 20% 60°C; 5 – в растворе динатрийфосфата (ДНФ) 20% 80°C; 6 – в растворе динатрийфосфата (ДНФ) 20% 90°C

Влияние температуры на скорость растворения заметно сказывается только на первых 30-40 мин. При времени растворения 50-70 мин концентрация соды в растворе приближается к равновесной растворимости. Более низкая степень растворения при температуре 80-90°C (линии 5 и 6 на рис. 1) по сравнению с 40-60°C объясняется снижением равновесной растворимости соды, характерной для нее [3].

Судя по величине температурного коэффициента скорости растворения соды, равного 1,03, процесс проходит по диффузионному механизму (рис. 2). Скорость растворения лимитируется диффузией ионов от поверхности в растворяемых кристаллов в объем раствора.

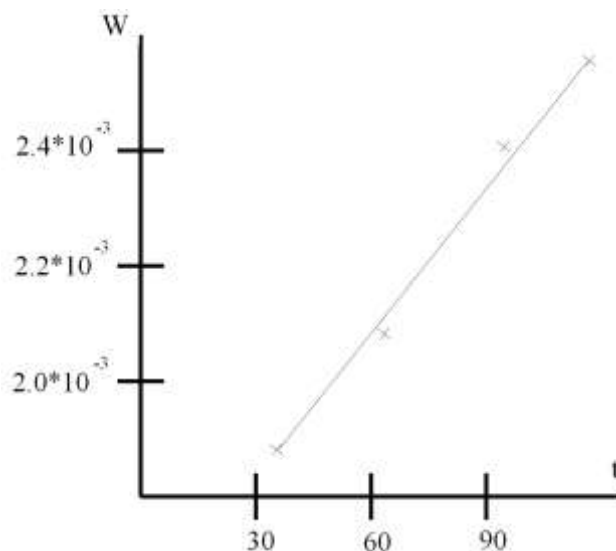


Рис. 2. Влияние температуры ($t, ^\circ\text{C}$) на скорость растворения соды в 20%-ном растворе динатрий фосфата (W , кмоль/(м³сек) за 20 мин

По мере роста концентрации карбоната натрия в растворе скорость растворения, как видно из рис. 3, повышается. Так, при растворении соды в воде при температуре 80°C на первой минуте скорость растворения равна $3,43 \cdot 10^{-3}$ кмоль/(м³сек), в среднем за 20 мин она равна $2,33 \cdot 10^{-3}$ кмоль/(м³сек), а за 60 мин, когда достигается практически полное насыщение раствора содой, скорость снижается до $0,86 \cdot 10^{-3}$ кмоль/(м³сек).

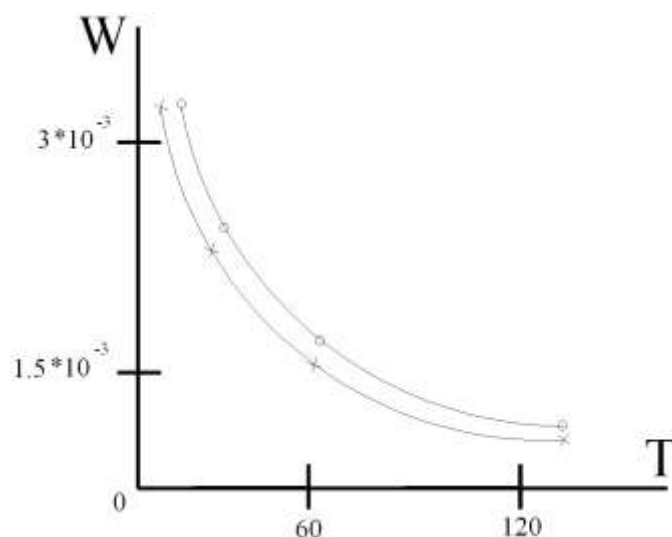


Рис. 3. Влияние времени на скорость растворения соды при температуре 80 °C

При растворении соды в растворе фосфата скорость растворения аналогична падает с $3,18 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ кмоль/сек*м² к 60-й минуте растворения. Следовательно, присутствие в

растворе динатрия фосфата мало влияет на скорость растворения карбоната натрия. Анализ гранулометрического состава исходным содой, приведенный на рис. 4, показывает, что основную часть соды сост. кристаллы размером 63-320 микрометров. Для частиц размером более 320 микрометров составляют 6 %, а доля частиц с 40 и менее микрометров не превышает 3%.

Для выявления изменения размера частиц соды по мере их растворения через определенное время с начала растворения из суспензии отделяли на фильтровальной бумаге нерастворившийся остаток. Остаток на фильтре промывали ацетоном, сушили при комнатной температуре и 100 гр. сухого остатка рассевали. Исследование показало, что после 60 мин растворения навески, одноразово загруженной в раствор в течение 1 мин, основная часть частиц в твердой фазе суспензии имеет размер 40-125 микрометров. Доля частиц размером 40 и менее микрометров возрастает до 25%, а частицы 200 и более микрометров отсутствуют. При внесении той же навески в течение 20-30 мин доля частиц размером 40 и менее снижается до 12-17%. Одновременно в суспензии остаются более крупные частицы размером более 200 микрометров в кол-ве 14-17%. Таким образом, при более медленной, растянутой во времени дозировке соды на растворение суспензия становится менее однородной по размерам частиц, взвешенных после завершения растворения.

При получении содовой суспензии с долей карбоната натрия 420-460 гр/л отношение фаз (Ж:Т) в ней равно 7-8. В содовой суспензии, содержащей 520-540 гр/л карбоната, отношение (Ж:Т) равно 3,5-4,6. Такая суспензия сохраняет хорошую текучесть.

Для описания процессов, скорость которых лимитируется диффузией, обычно используют уравнение вида:

$$\alpha = 1 - e^{-K_1 T^n}, \quad (1)$$

где α - степень растворения за время T , K – константа скорости растворения.

Применяют для этой цели часто и уравнения Б.В. Ерофеева, используемое для описания топохимических превращений:

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} = K_2 T \quad (2)$$

Прямолинейность кинетических кривых подтверждает правомерность применения данных уравнений описания процесса растворения (рис. 5).

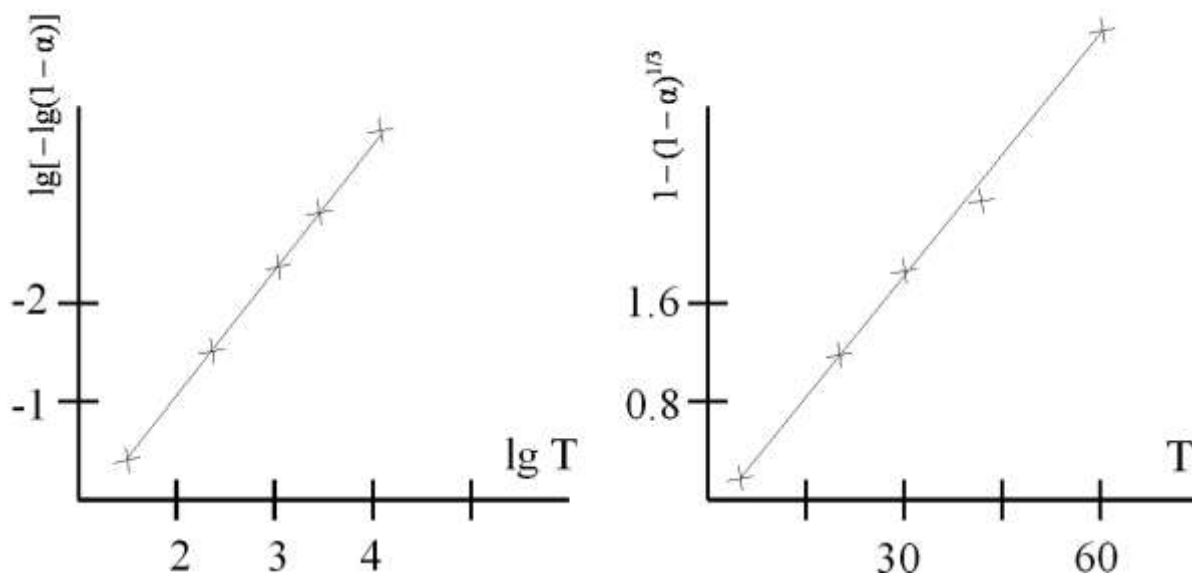


Рис. 5. Зависимость степени растворения соды (α) от времени взаимодействия при 80 °С

Сходимость значений констант скорости растворения, найденных по уравнениям 1 и 2, достаточно приемлема ($K_1=1,4 \cdot 10^{-4}$ м³сек/кмоль, $K_2=1,3 \cdot 10^{-6}$ м³сек/кмоль).

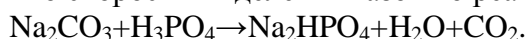
Расчет по упрощенному, более удобному в расчетах, уравнению 3:

$$\alpha = K_3 \cdot T, \quad (3)$$

дает значение константы скорости растворения, равное $2,1 \cdot 10^{-4}$ м³сек/кмоль, что для практических расчетов вполне удовлетворительно.

Поскольку для разогрева раствора в реакторе приготовления содовой суспензии подадут глухой пар, то целесообразно исключить затраты на нагрев за счет проведения в реакторе реакции, идущей с выделением тепла. Это может быть достигнуто подачей в реакторе приготовления содовой суспензии взамен раствора динатрий фосфата эквивалентного количества фосфорной кислоты. Для этого до подачи соды кислоту необходимо разбавить водой, подаваемой на содорастворение. На эту величину расход фосфорной кислоты на стадии нейтрализации необходимо уменьшить. Это одновременно позволит снизить затраты на охлаждение раствора при нейтрализации и сократить время нейтрализации.

Выполнено лабораторное исследование нейтрализации 13% фосфорной кислоты содой в адиабатических условиях по скорости выделения газов по реакции:



В реактор заливали 500 гр 13% фосфорной кислоты с температурой 20°C, затем в течение 5-60 мин в раствор равномерно добавляли соду в количестве 370 гр, и измеряли объем выделяющегося газа и температуру в реакторе.

При времени дозировки соды 5 мин высота устойчивого пенного слоя в реакторе составляла 80-110 мм при высоте раствора, полученного в конце опыта, 73 мм. При увеличении времени дозирования соды до 30 мин высота пенного слоя снижалась до 50-70 мм. Высота пены снизилась до 30-35 мм только при добавлении в воду 60% необходимой кислоты до начала подачи соды, что соответствовало концентрации раствора кислоты 8,2 %. Остальную часть кислоты добавляли через 30 мин после начала подачи соды. При этом наблюдалось и меньшее значение газовыделения. Как видно из рис. 6, скорость газовыделения при взаимодействии кислоты с содой составляет 0,3-10,3 мин⁻¹. При загрузке всей нормы соды в течение 5 мин, скорость газовыделения достигает 10 мин⁻¹. Температура в реакторе в результате возрастает до 90-100 °C.

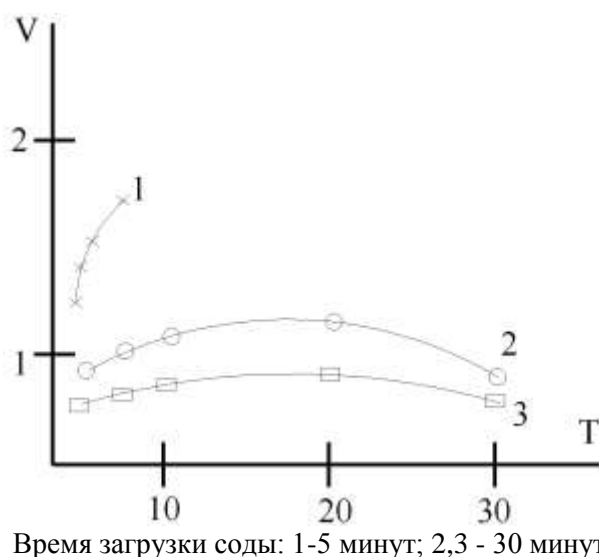


Рис. 6. Изменение скорости газовыделения (V , мин⁻¹) от времени содорастворения (T , мин)

При испытании в действующем производстве было установлено, что при заливке в реактор воды и эквивалентного количества фосфорной кислоты (образуется раствор 13,8 %

кислоты) при последующей подаче соды наступает интенсивное вспенивание. Для снижения пенообразования был проверен режим, при котором в воду добавлялось ~60 % требуемой нормы кислоты (раствор 8-8,2 % кислоты), а остальную часть кислоты добавляли через 40 мин после начала подачи соды. Кроме того в первые десятки минут скорость подачи соды снизили в два раза, выключая дозатор на 1 минуту через каждую минуту остановки.

При таком режиме приготовление содовой суспензии проходило без значительного пенообразования и завершалось за 120 мин. Температура в реакторе не превышала 85 °С. При необходимости в змеевик реактора подают обратную воду.

Использование данного приема позволило сократить затраты пара на производство тринатрий фосфата на 28 %, а расход воды на охлаждение на 16%.

Библиографический список

1. Позин, М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. – 4-е изд. – П.: Химия, 1974. – 860 с.
2. Левинский, М.Е. Хлористый водород и соляная кислота / М.Е. Левинский, А.Ф. Мазанко, И.Н. Новиков. – М.: Химия, 1985. – 160 с.
3. Мельник, Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ / Б.Д. Мельник. – М.: Химия, 1973. – 544 с.

*Дата поступления
в редакцию 13.05.2011*

M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov

INVESTIGATION OF THE COOKING SODA SUSPENSION IN THE PRODUCTION OF SODIUM PHOSPHATES

Of velocity's solution sodium carbonate is go studding. Influence of concentration disodium phosphate of the rate solution is giving.

Key words: sodium carbonate, solution, velocity, dusodium phosphate, influence.