

## ПЕРЕСЫЩЕНИЕ В РАСТВОРАХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Никандров М.И., Никандров И.С.

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

Определено пересыщение в растворах, насыщенных безводным моноводным динатрийфосфатом, семиводным динатрийфосфатом и десятиводным тринатрийфосфатом. Установлено влияние скорости охлаждения раствора на величину пересыщения. Показано, что пересыщение в растворах моноводного динатрийфосфата равно 0,8–2,6% масс., в растворах динатрийфосфата равно 0,7–1,85% масс. и в растворах тринатрийфосфата равно 0,15–0,6% масс. С уменьшением концентрации растворов, насыщенных безводным моноводным динатрийфосфатом, вязкость раствора возрастает с 4,1 до 7,7 МПа·с, а растворов, насыщенных динатрийфосфатом и тринатрийфосфатом, понижается соответственно с 4,1 до 3,5 МПа·с и с 3,4 до 2,15 МПа·с. Одновременное увеличение вязкости раствора и доли свободной воды для растворов моноводного динатрийфосфата способствует повышению величины достигаемых пересыщений. Оптимум скорости охлаждения для получения хорошо фильтрующихся кристаллов составляет 1,5–3 град/час. При кристаллизации семиводного динатрийфосфата оптимальная скорость охлаждения 2–4 град/час, а при кристаллизации десятиводного тринатрийфосфата 5–10 град/час. Дана схема получения фосфатов с минимальными затратами энергии.

Ключевые слова: фосфаты натрия, кристаллизация, пересыщение, раствор, кристаллы, размер.

## SUPERSATURATION IN SOLUTIONS UNDER CRYSTALLIZATION OF SODIUM PHOSPHATES

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*

Defined supersaturation in saturated solutions of waterless sodium biphosphate, sodium hydrogen phosphate 7-hydrate, sodium phosphate [normal] 10-hydrate. Set the influence of the speed of the cooling of the solution on the value of supersaturation. It is shown that the supersaturation in solutions of waterless sodium biphosphate is 0.8-2.6 % of the masses., in the solutions of sodium hydrogen phosphate 7-hydrate is 0,7-1,85 % of the masses and in the solutions of sodium phosphate 10-hydrate is 0,15-0,6 % of the mass. With the decrease in the concentration of solutions, saturated by waterless sodium biphosphate, the viscosity of the solution increases from 4.1 to 7.7 MPa\*s, and solutions saturated by sodium hydrogen phosphate and sodium phosphate[normal] reduced respectively from 4.1 to 3.5 MPa\*s and from 3.4 to 2.15 MPa\*s. A simultaneous increase in the viscosity of the solution and the share of free water for solutions of monosodic phosphate contributes to the increase of the value achieved of supersaturations. Optimum cooling rate to produce a well-forming crystals is 1.5-3 deg/hour. When crystallization disodic phosphate 7- hydrate the optimal rate of cooling is 2-4 deg/hour, and when crystallization phosphate [normal] 10-hydrate is 5-10 deg/hour. Given the scheme of reception of phosphates with the minimal expenses of energy.

Keywords: sodium phosphates, crystallization, supersaturation, solution, crystals, size.

**Введение.** Процесс роста кристаллов вещества при кристаллизации всегда проходит из пересыщенных растворов. Величина достигаемых в растворах пересыщений определяет как скорость образования зародышевых центров кристаллизации, так и скорость роста граней кристаллов [1]. Следовательно фильтрующие свойства кристаллов определяются величиной пересыщений в растворах, которые необходимо регулировать, управляя скоростью охлаждения растворов в кристаллизаторе изменением температуры хладагента и скорости его подачи.

## **Цель работы**

Разработка гибкой энерго- и ресурсосберегающей технологии концентрированных фосфатов натрия [2–4] с обеспечением регулирования размеров и габитуса получаемых кристаллов вещества и фильтрующих свойств кристаллов.

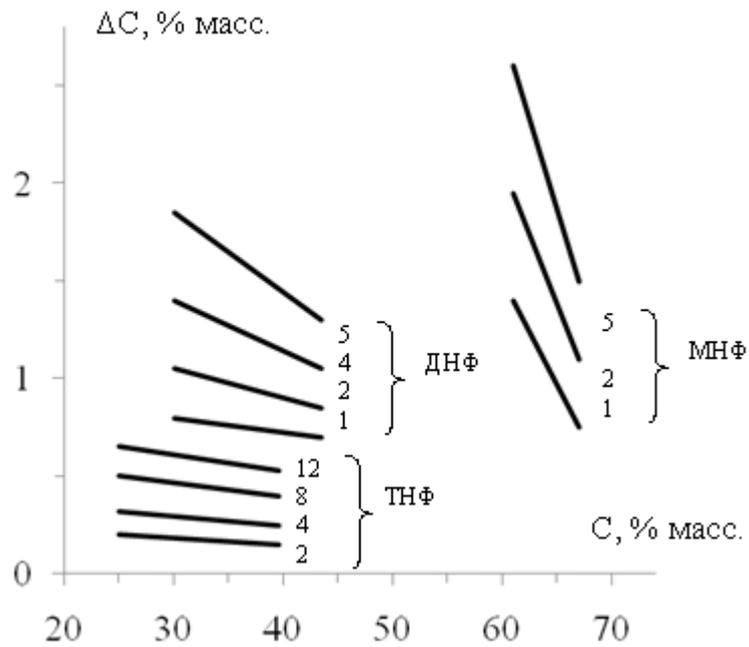
## **Экспериментальная часть**

Для исследования свойств растворов фосфатов натрия получали нейтрализацией 73%-ной фосфорной кислоты едким натром до достижения нейтрализации первого, второго или третьего иона водорода. Полученные растворы разбавляли до достижения необходимой концентрации. Кристаллизацию проводили в реакторе, охлаждаемом водой. Скорость охлаждения раствора регулировали в пределах 1–12 град/час изменением температуры (5–28 °С) и интенсивности подачи охлаждающей воды. Выпавшие кристаллы отделяли на воронке Бюхнера, сушили, определяли грансостав (рассеиванием), анализировали на содержание пентаоксида фосфора фотоколориметрически [5]. Величину пересыщения определяли по разности концентраций раствора в момент осаждения первых кристаллов соли и в момент исчезновения кристаллов при нагреве системы. Вязкость растворов определяли термостатированным вискозиметром ВПЖ-2.

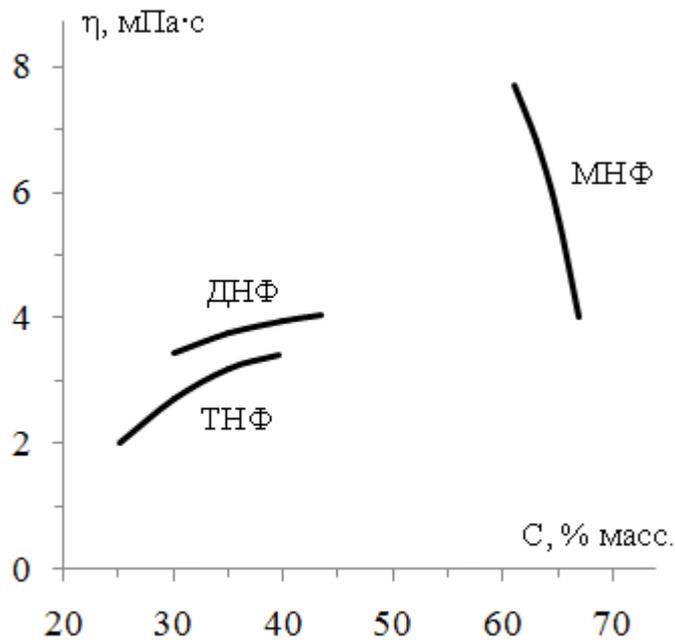
## **Результаты и их обсуждения**

Результаты исследования представлены на рисунках 1–3. На рисунке 1 номер линии пересыщения соответствует скорости охлаждения раствора (град/час).

Как видно из рисунка 1, величина пересыщения в растворах фосфатов определяется как скоростью охлаждения растворов, так и степенью замещения ионов водорода в фосфате ионом натрия. В растворах мононатрийфосфата (МНФ), насыщенных безводной солью, величина пересыщений в растворе максимальна и равна 0,8–2,6% масс. С увеличением скорости охлаждения с 1 до 5 град/час величина пересыщения в растворе, насыщенном МНФ, возрастает в 1,95–2 раза. При этом с уменьшением концентрации насыщенного раствора в ходе политермической кристаллизации безводного МНФ по мере движения фигуративной точки равновесной жидкой фазы от перитектики  $d_2$  к  $d_1$  величина пересыщения раствора возрастает в 1,7–1,75 раза одновременно с ухудшением условий диффузии ионов в растворе по мере роста вязкости насыщенных растворов (рис. 2).



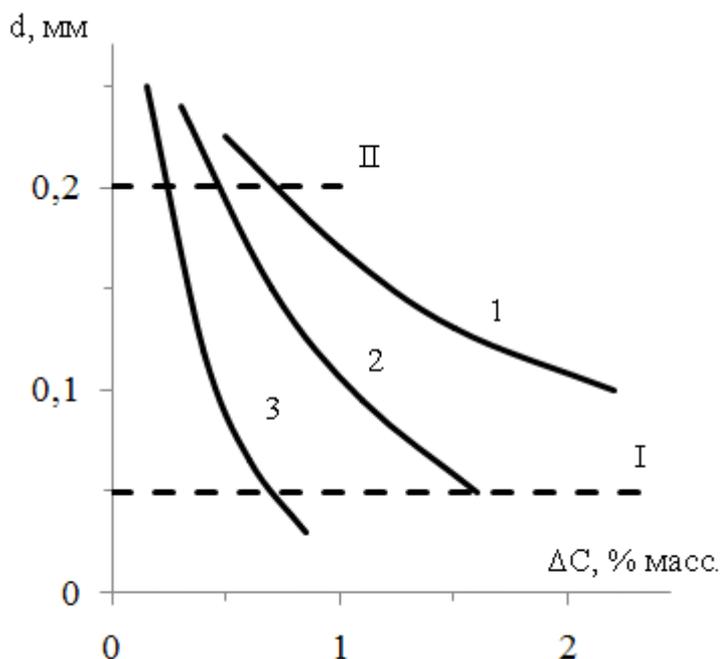
**Рис. 1. Влияние концентрации насыщенных растворов (C, % масс.) на пересыщение ( $\Delta C$ , % масс.).**



**Рис. 2. Влияние концентрации насыщенных растворов (C, % масс.) на их вязкость ( $\eta$ , мПа·с).**

В этом случае ухудшению диффузии способствует одновременно снижение температуры, рост вязкости растворов и уменьшение концентрации раствора. Поэтому для растворов, насыщенных безводным мононатрийфосфатом, из-за относительно меньшей

скорости зародышеобразования диаметр получаемых кристаллов относительно больше, чем у динатрийфосфата или тринатрийфосфата (рис. 3).



**Рис. 3. Влияние пересыщений раствора ( $\Delta C$ , % масс.) на средний диаметр кристаллов ( $d$ , мм) при кристаллизации:**  
1 – безводного МНФ; 2 – семиводного ДНФ; 3 – десятиводного ТНФ.

В растворах двузамещенного фосфата натрия (ДНФ) достигаемые пересыщения в ходе политермической кристаллизации семиводного динатрийфосфата ниже (0,8–1,85% масс.), чем в растворах МНФ, но выше, чем при осаждении трехзамещенного фосфата (ТНФ) (0,15–0,6% масс.). В растворах ДНФ с увеличением скорости охлаждения раствора с 1 до 5 град/час величина пересыщения в растворе возрастает в 1,8–2,3 раза.

По мере осаждения соли при политермической кристаллизации семиводного динатрийфосфата вязкость раствора понижается. Это способствует уменьшению значений пересыщений в растворах по сравнению с растворами, насыщенными моонатрийфосфатом. Поэтому при равных значениях пересыщений, как видно из рисунка 3, средний диаметр выпавших кристаллов семиводного динатрийфосфата имеет меньшие значения, чем диаметр кристаллов моонатрийфосфата.

В растворах, насыщенных десятиводным тринатрийфосфатом, достигаемые пересыщения значительно ниже. Этому способствует более интенсивное снижение вязкости растворов от начала процесса до завершения кристаллизации и одновременное повышение доли свободной воды в менее концентрированных растворах тринатрийфосфата. Величина пересыщения составляет 0,14–0,63% масс. при скорости охлаждения растворов 1–12

град/час. В результате при равных пересыщениях средний диаметр образующихся кристаллов десятиводного тринатрийфосфата меньше, чем у семиводного динатрийфосфата и безводного мононатрийфосфата.

Как показано Годесом О.М. [6], изменение условий в системе по мере охлаждения раствора способствует волнообразному изменению пересыщения с амплитудой от 0 до максимально достигаемой величины и частотой, определяемой преимущественно вязкостью раствора. Условия кристаллизации разбивают на три области [6]:

- область активного роста зародышей до достижения размеров устойчивости (30–50 мкм);
- область активной коагуляции зародышей с образованием стабильных кристаллов (100–200 мкм);
- область роста кристаллов.

На рисунке 3 эти области ограничиваются линиями I и II.

При кристаллизации безводного мононатрийфосфата практически весь интервал изменения концентрации раствора в жидкой фазе приходится на область формирования кристаллов стабильного размера. При этом область оптимума скоростей охлаждения приходится на 1,5–3 град/час.

При осаждении семиводного динатрийфосфата область формирования кристаллов стабильного размера также охватывает практически весь интервал изменения концентрации раствора, насыщенного данным кристаллогидратом. Но при скоростях охлаждения 3 и более град/час в конце процесса появляется возможность образования новых зародышей кристаллов, которые из-за дефицита времени для их роста (200–300 с) не достигают размера частиц коагуляции (100 мкм). Поэтому в выделяемом продукте появляется относительно мелкая фракция кристаллов (< 50 мкм). При кристаллизации динатрийфосфата скорость охлаждения раствора целесообразно ограничить в пределах 2–3 град/час.

При выпадении в осадок кристаллов десятиводного тринатрийфосфата область оптимума скорости охлаждения раствора значительно шире и составляет до 8 град/час.

### **Заключение**

Оптимальными скоростями охлаждения являются для выделения: безводного мононатрийфосфата 1,5–3 град/час; семиводного динатрийфосфата 2–3 град/час; десятиводного тринатрийфосфата до 8 град/час.

По результатам исследования разработана гибкая энерго- и ресурсосберегающая технология фосфатов натрия различной замещенности и гидратности с использованием рецикла маточных растворов.

### Список литературы

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М. : Химия, 1968. – 324 с.
2. Никандров М.И., Ефимова Е.О., Никандров И.С. Способ получения безводного мононатрийфосфата : патент России № 2340549 ; 2008, Бюл. № 34.
3. Никандров М.И., Никандров И.С., Ефимова Е.О. Способ получения семиводного динатрийфосфата : патент России №2277067 ; 2006, Бюл. № 15.
4. Никандров М.И., Кемаев В.И., Ефимова Е.О. и др. Способ получения десятиводного тринатрийфосфата : патент России № 2275328 ; 2005, Бюл. № 12.
5. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ : уч. пособ. [под ред. М.Е. Позина]. – 4 изд., перераб. – Л. : Химия, 1980. – 368 с.
6. Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – Л. : Химия, 1984. – 232 с.

### Рецензенты:

Луконин В.П., д.техн.н., профессор, генеральный директор Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров»), г. Дзержинск.

Ширшин К.В., д.хим.н., профессор, заместитель директора Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. акад. В.А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров») по научной работе, г. Дзержинск.