

УДК 621.565.83

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЛОФОРА,
ОСЛОЖНЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ**

В.И. Коновалов, Н.В. Орлова, О.С. Татаринцева

*Кафедра «Технологические процессы и аппараты»;
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; vnyvpri@mail.ru*

Ключевые слова и фразы: выкисление; гранулометрический состав; кристаллизация.

Аннотация: Предложено математическое описание кинетики процесса кристаллизации белофора марки ОБ-жидкий, осложненной химической реакцией, учитывающее процессы образования целевого вещества, процесс зародышеобразования и рост кристаллов.

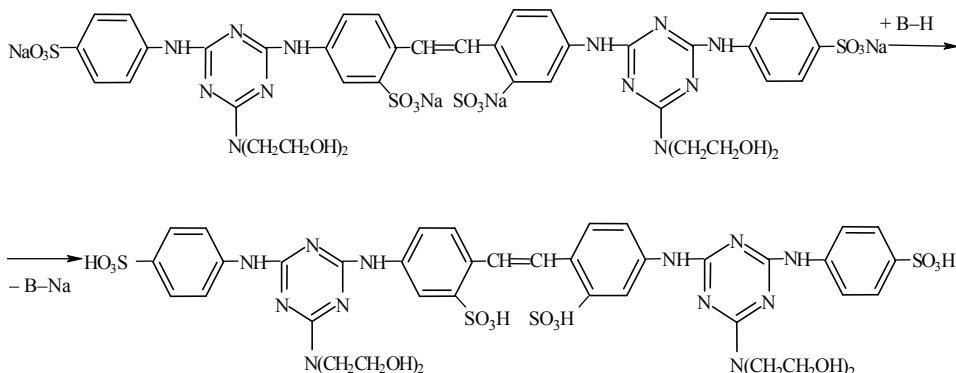
При выделении органических продуктов из водных растворов одновременно с химической реакцией в аппарате идет процесс кристаллизации органических веществ. Именно при кристаллизации формируется гранулометрический состав целевого продукта и его качественные показатели, такие как доля основного вещества и примесей. Поэтому исследование и моделирование кинетики совмещенных процессов является важной задачей, решение которой позволит сформулировать и решить задачу определения оптимальных технологических режимов процесса получения продуктов тонкого органического синтеза.

Математическое описание совмещенных процессов представляется достаточно сложным, так как необходимо учитывать взаимное влияние процессов химического взаимодействия и кристаллизации при учете их кинетических и гидродинамических закономерностей.

Скорость процесса кристаллизации, осложненной химической реакцией, в данном случае зависит не только от кинетики образования кристаллической фазы (скоростей зарождения и роста кристаллов), но и от кинетики реакционного процесса, в частности от нее зависит величина создаваемого пересыщения.

В технологии производства оптического отбеливателя ОБ-жидкого в результате химической реакции тетранатриевой соли 4,4'-бис-[4"-диэтаноламин-6"-(*n*-сульфанилин)-симметричный триазин-2"-иламин]-стильбен-2,2'-дисульфокис-

лоты с соляной кислотой образуется 4,4'-бис-[4''-диэтаноламин-6''-(*n*-сульфанилин)-симметричный триазин-2''-иламин]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты, выпадающий в осадок в виде кристаллов:



При построении математической модели процесса кристаллизации оптического отбеливателя ОБ-жидкого, осложненной химической реакцией, были приняты следующие допущения:

- 1) измельчением кристаллов при движении рабочей среды пренебрегают;
- 2) агломерация кристаллов отсутствует;
- 3) продолжительность процесса кристаллизации может быть представлена как множество достаточно малых интервалов времени, на которых скорость роста кристалла можно принять постоянной;
- 4) градиенты температур и концентрации растворенного вещества по кристаллизационному объему отсутствуют;
- 5) при образовании кислой формы оптического отбеливателя ОБ-жидкого в результате химической реакции образование побочных веществ отсутствует;
- 6) гидродинамический режим в аппарате – идеальное смешение.

Процесс образования целевого вещества в ходе химической реакции может быть описан с помощью уравнения химической кинетики

$$\frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{x,p}}}{d\tau} = -K_{\text{ВН}}^{\text{эф}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ВН}}}{RT}\right) (C_{\text{ОБНа}}^m)^{n_{\text{ОБНа}}} (C_{\text{ВН}}^m)^{n_{\text{ВН}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ОБК}}^{m_{x,p}}$ – концентрация 4,4'-бис-[4''-диэтаноламин-6''-(*n*-сульфанилин)-симметричный триазин-2''-иламин]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты в ходе химической реакции, кмоль/м³; C_i^m – мольная концентрация компонентов, кмоль/м³; $C_{\text{ОБНа}}^m$ – концентрация [тетранатриевой соли] 4,4'-бис-[4''-диэтаноламин-6''-(*n*-сульфанилин)-симметричный триазин-2''-иламин]-стильбен-2,2'-дисульфокислоты, кмоль/м³; $C_{\text{ВН}}^m$ – концентрация выкисляющего агента, кмоль/м³.

По стехиометрии химической реакции, на одну молекулу кислоты белофора расходуется одна молекула натриевой соли. Тогда убыль концентрации натриевой соли белофора может быть представлена как

$$C_{\text{ОБК}}^m = C_{\text{ОБНа}}^{m_0} - \int_0^{\tau_{x,p}} \frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{x,p}}}{d\tau_{x,p}} d\tau. \quad (2)$$

В единице объема на одну молекулу кислоты белофора затрачивается четыре молекулы выкисляющего агента. Тогда изменение концентрации выкисляющего агента запишется

$$C_{\text{ВН}}^m = \int_0^{\tau_{\text{х.р}}} \left(\frac{\rho_{\text{ж}}}{G_{\text{р.м}}^0(\tau) + G_{\text{у}}(\tau)} \frac{G_{\text{ВН}}(\tau)x_{\text{ВН}}}{M_{\text{ВН}}} - 4 \frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{\text{х.р}}}}{d\tau_{\text{х.р}}} \right) d\tau, \quad (3)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность раствора, кг/м³; $G_{\text{р.м}}^0(\tau)$ – расход реакционной массы, кг/с; $G_{\text{ВН}}$ – скорость подачи выкисляющего агента, кг/с; $x_{\text{ВН}}$ – концентрация выкисляющего агента, кг кислоты/кг раствора; $M_{\text{ВН}}$ – молярная масса выкисляющего агента, кг/кмоль; $\tau_{\text{х.р}}$ – время химической реакции, с.

Процесс кристаллизации, состоящий из двух совместно протекающих процессов зародышеобразования и роста кристаллов кислой формы белофора ОБжидкого, может быть описан с помощью формальных уравнений химической кинетики. Скорость этих процессов зависит от скорости подвода растворенного вещества к растущему кристаллу. Общее уравнение скорости зародышеобразования может быть представлено формулой

$$I_3 = \frac{M_{\text{ОБК}}}{\rho_{\text{ТВ}}V_3} V_{\text{р.м}} \frac{dC_3^m}{d\tau}, \quad (4)$$

где $M_{\text{ОБК}}$ – молярная масса кислой формы белофора, кг/кмоль; $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность твердой фазы, кг/м³; V_3 – объем зародышей, м³; $V_{\text{р.м}}$ – объем реакционной массы, м³; $\frac{dC_3^m}{d\tau}$ – скорость изменения мольной концентрации кислотой формы белофора в процессе зародышеобразования.

Скорость изменения мольной концентрации кислотой формы белофора в процессе зародышеобразования, зависящая от степени пересыщения раствора и кинетических параметров химической реакции образования целевого вещества, запишется

$$\frac{dC_3^m}{d\tau} = K_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{ОБК}}^m - C_{\text{ОБК}}^*}{C_{\text{ОБК}}^*}\right)^{n_3}, \quad (5)$$

где $C_{\text{ОБК}}^*$ – равновесная концентрация кислой формы белофора.

Общее уравнение скорости роста кристаллов может быть представлено формулой

$$\eta = \frac{dC_{\text{кр}}^m}{d\tau} V_{\text{р.м}}(\tau) \frac{M_{\text{ОБК}}}{\rho_{\text{ТВ}}}, \quad (6)$$

где $\frac{dC_{\text{кр}}^m}{d\tau}$ – скорость изменения концентрации кислой формы белофора в процессе роста кристаллов, которая может быть представлена зависимостью

$$\frac{dC_{\text{кр}}^m}{d\tau} = K_{\text{кр}} \exp\left(-\frac{E_{\text{кр}}}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{ОБК}}^m - C_{\text{ОБК}}^*}{C_{\text{ОБК}}^*}\right)^{n_{\text{кр}}}. \quad (7)$$

Зная геометрическую форму кристалла, можно перейти к линейной скорости роста кристаллов.

Для численного решения уравнений (1) – (7) необходимо экспериментальное определение кинетических коэффициентов, равновесной и текущей концентраций целевого вещества.

Таким образом, совокупность приведенных уравнений представляет собой математическое описание процесса выделения целевого продукта с переводом его в твердую фазу, позволяющее рассчитать оптимальную скорость подачи выкисляющего агента, которая гарантирует получение минимального количества зародышей кристаллов с возможностью их дальнейшего роста в пределах метастабильной зоны пересыщения. Данная модель может быть использована при постановке и решении задачи определения оптимальных технологических параметров процесса выделения оптического отбеливателя ОБ-жидкого в кристаллической форме с заданным размером частиц.

Список литературы

1. Астарита, Дж. Массопередача с химической реакцией / Дж. Астарита ; пер. с англ. М.И. Балашова ; под. ред. Л.А. Серафимова. – М. : Химия, 1971. – 224 с.
2. Воякина, Н.В. Исследование кинетики кристаллизации белофора ОБ, осложненной химической реакцией / Н.В. Воякина, В.И. Коновалов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 513–516.
3. Емельянов, А.Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности / А.Г. Емельянов. – М. : Легкая индустрия, 1971. – 272 с.
4. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Э.М. Кольцова. – М. : Наука, 1983. – 368 с.
5. Нывлт, Я. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Я. Нывлт ; пер. со словац. В.А. Постникова. – М. : Химия, 1974. – 152 с.
6. Хамский, Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М. : Химия, 1979. – 344 с.

Mathematical Description of Belofor Crystallization Complicated by Chemical Reaction

V.I. Konovalov, N.V. Orlova, O.S. Tatarintseva

*Department “Technological Processes and Apparatuses”; TSTU;
vnpri@mail.ru*

Key words and phrases: crystallization; granulometric composition; oxidation.

Abstract: The paper offers a mathematical description of the kinetics of Belofor OB crystallization process complicated by chemical reaction. It takes into account the processes of the target substance formation as well as the process of nucleation and crystal growth.

Mathematische Beschreibung des Prozesses der von der chemischen Reaktion erschwerten Belophorkristallisation

Zusammenfassung: Es ist die mathematische Beschreibung der Kinetik des Prozesses der von der chemischen Reaktion erschwerten Belophorkristallisation vorgeschlagen. Diese Beschreibung berücksichtigt die Prozesse der Bildung des Zielstoffes, den Prozess der Keimbildung und das Wachsen der Kristalle.

Description mathématique du processus de la cristallisation de belophor compliqué par la réaction chimique

Résumé: Est proposée une description mathématique de la cinétique du processus de la cristallisation de belophor OB compliqué par la réaction chimique. Elle prend en compte les processus de la formation de la substance à affectation déterminée, le processus de la germination et la croissance des cristaux.

Авторы: **Коновалов Виктор Иванович** – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы и аппараты»; **Орлова Наталья Вячеславовна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Технологические процессы и аппараты»; **Татаринцева Ольга Сергеевна** – магистрант кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: **Гатапова Наталья Цибиковна** – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
