

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ОСЛОЖНЕННОГО ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Н. В. Орлова, Н. Ц. Гатапова, А. Г. Ященко,
О. В. Шевцова, Е. В. Мыльникова

Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; kvider@cen.tstu.ru

Ключевые слова: кристаллизация; скорость зародышеобразования; скорость роста кристаллов; химическая реакция.

Аннотация: Предложен расчет процесса кристаллизации белофора марки ОБ-жидкий при наличии химической реакции, позволяющий построить функцию распределения кристаллов по объему и определить скорости зародышеобразования и роста кристаллов.

Обозначения и аббревиатуры

| | |
|---|--|
| $C_{\text{ОБ-Na}}^{m_0}$ – начальная концентрация натриевой соли белофора, кмоль/м ³ ; | $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность твердой фазы, кг/м ³ ; |
| $C_{\text{ОБ-Na}}^m$ – концентрация натриевой соли белофора, кмоль/м ³ ; | M – молярная масса компонента, кг/кмоль; |
| $C_{\text{В-Н}}^m$ – концентрация выкисляющего агента, кмоль/м ³ ; | m – масса компонента, кг; |
| $C_{\text{ОБ-К}}^m$ – концентрация кислой формы белофора, кмоль/м ³ ; | $c_{\text{ж}}$ – теплоемкость раствора, Дж/(кг·К); |
| $\tau_{\text{х.р}}$ – время химической реакции, с; | $c_{\text{ТВ}}$ – теплоемкость твердой фазы, Дж/(кг·К); |
| T – температура процесса, К; | $G_{\text{В-Н}}$ – расход выкисляющего агента, кг/с; |
| $V_{\text{р.м}}$ – объем реакционной массы, м ³ ; | $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси, кг/м ³ ; |
| | I_3 – скорость зародышеобразования, шт. кристаллов/с; |
| | η – объемная скорость роста кристалла, м ³ /с. |

Совмещенный процесс химического взаимодействия и кристаллизации используют для получения целого ряда химических соединений, например, кислую форму белофора (4,4'-ди-[4"-хлор-6"-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2"-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоту) получают в результате химической реакции тетранатриевой соли 4,4'-ди-[4"-хлор-6"-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2"-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоты (натриевая соль белофора) с выкисляющим агентом, в результате чего образуется конечный продукт, выпадающий в осадок в виде кристаллов (рис. 1).

В растворе в результате химической реакции образуется новое соединение, концентрация которого выше его растворимости, следовательно, раствор оказывается пересыщенным по отношению к образовавшемуся веществу.

Расчет процесса кристаллизации, осложненного химической реакцией, проводится со следующими допущениями: 1) измельчением кристаллов при движении рабочей среды пренебрегаем; 2) агломерация кристаллов отсутствует; 3) процесс кристаллизации разбивается на малые интервалы времени, на которых

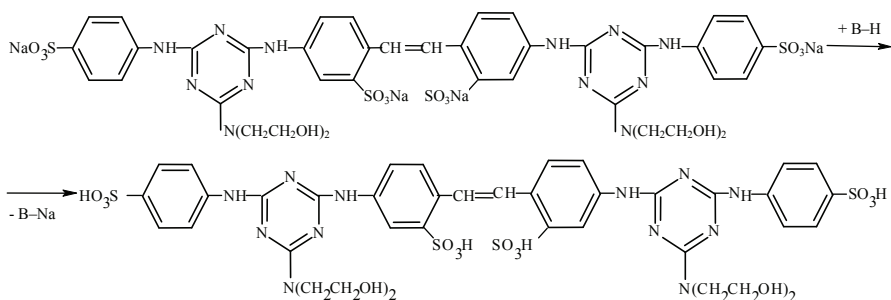


Рис. 1. Реакция выделения 4,4'-ди-[4''-хлор-6''-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2''-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоты:

B-H – выкисляющий агент; B-Na – натриевая соль выкисляющего агента

скорость роста кристалла можно принять постоянной; 4) градиенты температур и концентрации растворенного вещества по кристаллизационному объему отсутствуют (гидродинамический режим в аппарате – идеальное смешение); 5) образование побочных веществ отсутствует.

Решая уравнения:

$$\frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{m_{x,p}}}{d\tau} = -K \exp\left(-\frac{E_{\text{B-H}}}{RT}\right) \left(C_{\text{ОБ-Na}}^m\right)^{n_{\text{ОБ-Na}}} \left(C_{\text{B-H}}^m\right)^{n_{\text{B-H}}}; \quad (1)$$

$$x_{\text{B-H}}^{\text{p.M}} = \int_0^{\tau_{x,p}} \frac{G_{\text{B-H}}(\tau)}{M_{\text{p.M}}} d\tau_{x,p}; \quad (2)$$

$$C_{\text{ОБ-Na}}^m = C_{\text{ОБ-Na}}^m{}^0 - \int_0^{\tau_{x,p}} \frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{m_{x,p}}}{d\tau_{x,p}} d\tau; \quad (3)$$

$$C_{\text{B-H}}^m = \int_0^{\tau_{x,p}} \left(\frac{\rho_{\text{ж}}}{M_{\text{p.M}}^0 + G_{\text{B-H}}(\tau)} \frac{G_{\text{B-H}}(\tau) x_{\text{B-H}}}{M_{\text{B-H}}} - 4 \frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{m_{x,p}}}{d\tau_{x,p}} \right) d\tau, \quad (4)$$

при уравнениях связи

$$C_i = \frac{C_i^m M_i}{\rho_{\text{ж}}}; \quad (5)$$

$$\frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{x,p}}{d\tau_{x,p}} = \frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{m_{x,p}}}{d\tau} \frac{M_{\text{ОБ-К}}}{\rho_{\text{ж}}}; \quad (6)$$

$$C_{\text{ОБ-Na}}^m \Big|_{d\tau_{x,p}=0} = C_{\text{ОБ-Na}}^m{}^0; \quad (7)$$

$$C_{\text{B-H}}^m \Big|_{d\tau_{x,p}=0} = 0; \quad (8)$$

$$G_{\text{B-H}}^m = \frac{G_{\text{B-H}}(\tau_{x,p}) c_{\text{B-H}}}{M_{\text{B-H}}}, \quad (9)$$

можно найти концентрации натриевой соли белофора $C_{\text{ОБ-Na}}^m$, кислой формы белофора $C_{\text{ОБ-К}}^m$, выкисляющего агента в реакционной массе $C_{\text{B-H}}^m$, массовую долю выкисляющего агента в реакционной смеси $x_{\text{B-H}}^{\text{p.M}}$.

Затем определяются:

– концентрация кислой формы беллофора в процессе зародышеобразования

$$\frac{dC_3^m}{d\tau} = K_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{ОБ-К}}^m - C_{\text{ОБ-К}}^*}{C_{\text{ОБ-К}}^*}\right)^{n_3}; \quad (10)$$

– скорость зародышеобразования

$$I_3 = \frac{M_{\text{ОБ-К}}}{\rho_{\text{ТВ}} V_3} V_{\text{р.м}} \frac{dC_3^m}{d\tau}; \quad (11)$$

– концентрация реакционной массы в процессе роста кристаллов

$$\frac{dC_{\text{кр}}^m}{d\tau} = K_{\text{кр}} \exp\left(-\frac{E_{\text{кр}}}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{ОБ-К}}^m - C_{\text{ОБ-К}}^*}{C_{\text{ОБ-К}}^*}\right)^{n_{\text{кр}}}; \quad (12)$$

– скорость роста кристаллов

$$\eta = \frac{dC_{\text{кр}}^m}{d\tau} V_{\text{р.м}}(\tau) \frac{M_{\text{ОБ-К}}}{\rho_{\text{ТВ}}}. \quad (13)$$

Так как процесс кристаллизации осложнен химической реакцией, то уравнения сохранения вещества в растворе, кристаллической фазы, материального баланса, начальные и граничные условия [1] включают в себя кинетические параметры химического взаимодействия:

$$\rho_{\text{ж}} \frac{dC_{\text{ОБ-К}}^{\text{кр}}}{d\tau} = (C_{\text{ОБ-К}} - \gamma) \left[\int_{V_3}^{V_{\text{max}}} \rho_{\text{ТВ}} f(V_{\text{ТВ}}, \tau) \eta dV_{\text{ТВ}} + \rho_{\text{ТВ}} V_3 I_3 \right]; \quad (14)$$

$$\frac{d\rho_{\text{ж}}}{d\tau} = - \int_{V_3}^{V_{\text{max}}} \rho_{\text{ТВ}} f(V_{\text{ТВ}}, \tau) \eta dV_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{ТВ}} V_3 I_3; \quad (15)$$

$$\int_{V_3}^{V_{\text{max}}} \rho_{\text{ТВ}} f(V_{\text{ТВ}}, \tau) \eta dV_{\text{ТВ}} + \rho_{\text{ТВ}} V_3 I_3 = 0; \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} f(V_{\text{ТВ}}, \tau) + \eta \frac{\partial f(V_{\text{ТВ}}, \tau)}{\partial V_{\text{ТВ}}} = 0; \quad (17)$$

$$\begin{aligned} c_{\text{ж}}(\tau_{\text{кр}}^0) = 0; \rho_{\text{ж}}(\tau_{\text{кр}}^0) = \rho_{\text{ж}}^0; T(\tau_{\text{кр}}^0) = T_0; \\ f(V_{\text{ТВ}}, \tau_{\text{кр}}^0) = 0; f(V_3, \tau_{\text{кр}}^0) = \frac{I_3}{\eta(V_3)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Решая уравнения (14) – (18), находим объем выделившейся твердой фазы $V_{\text{ТВ}}$, строим функцию распределения кристаллов по объему $f(V_{\text{ТВ}}, \tau)$, после чего проводим расчет линейной скорости роста и радиуса кристалла по следующим соотношениям:

$$\frac{\eta}{N_{\text{кр}}} = \frac{4\pi}{3} (\ell)^3; \quad (19)$$

$$r = r_0 + \left(\frac{3}{4\pi N_{\text{кр}}}\right)^{1/3} \int_0^{\tau} (\eta(\tau))^{1/3} d\tau. \quad (20)$$

Таким образом, число образующихся кристаллов, их размер и форма в значительной мере определяются скоростями их зарождения и роста, существенно зависящими от физико-химических свойств смеси, ее состава, температуры процесса, интенсивности перемешивания и режима работы кристаллизатора.

Список литературы

1. Хамский, Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – М. : Химия, 1986. – 343 с.
2. Ященко, А. Г. Влияние скорости охлаждения на процесс массовой кристаллизации сульфаминовой кислоты / А. Г. Ященко, Д. Ю. Федоров, Н. С. Сорокина // Интеллектуальный потенциал XXI века : ступени познания. – 2014. – № 21. – С. 167 – 172.
3. Ященко, А. Г. Исследование процесса кристаллизации сульфаминовой кислоты с улучшением качественных показателей / А. Г. Ященко, Н. В. Орлова, Н. В. Пятакова // Актуальный направления науч. исслед. XXI века : теория и практика. – 2014. – Т. 2, № 6(11). – С. 273 – 278.
4. Ященко, А. Г. Исследование процесса кристаллизации сульфаминовой кислоты / А. Г. Ященко, Н. В. Орлова, Н. В. Пятакова // Theoretical & Applied Science. – 2014. – № 7(15). – С. 43 – 45.
5. Совершенствование стадии кристаллизации в производстве сульфаминовой кислоты / Н. В. Орлова [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 780 – 786.

Calculation of the Crystallization Process Complicated by Chemical Reaction

**N. V. Orlova, N. Ts. Gatapova, A. G. Yashchenko,
O. V. Shevtsova, E. V. Mylnikova**

*Department of Technological Processes, Apparatus and Technospheric Safety,
TSTU, Tambov, Russia; kvidep@cen.tstu.ru*

Keywords: chemical reaction; crystal growth rate; crystallization; nucleation rate.

Abstract: The paper proposes the calculation of the process of crystallization of the white-colored OB-liquid in the presence of a chemical reaction, which makes it possible to construct a crystal distribution by volume and calculate the rate of nucleation and development of crystals.

References

1. Khamskii E.V. *Kristallizatsiya v khimicheskoi promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry], Moscow: Khimiya, 1986, 343 p. (In Russ.)
2. Yashchenko A.G., Fedorov D.Yu., Sorokina N.S. [The effect of the cooling rate on the process of mass crystallization of sulfamic acid], *Intellektual'nyi potentsial XXI veka : stupeni poznaniya* [Intellectual potential of the XXI century: stages of cognition], 2014, no. 21, pp. 167-172. (In Russ.)
3. Yashchenko A.G., Orlova N.V., Pyatakova N.V. [Investigation of the process of crystallization of sulfamic acid with improvement of qualitative indices], *Aktual'nye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka : teoriya i praktika* [Actual directions

of scientific research of the XXI century: theory and practice], 2014, vol. 2, no. 6(11), pp. 273-278. (In Russ.)

4. Yashchenko A.G., Orlova N.V., Pyatakova N.V. [The Research of the Crystallization Process of Sulfamic Acid], *Theoretical & Applied Science*, 2014, no. 7(15), pp. 43-45.

5. Orlova N.V., Yashchenko A.G., Orlov A.Yu., Koliukh A.N., Pshichkina D.Yu. [Improvement of Crystallisation Stage in Production of Sulfamic Acid], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 780-786. (In Russ., abstract in Eng.)

Berechnung des von der chemischen Reaktion erschwerten Prozesses der Kristallisation

Zusammenfassung: Es ist die Berechnung des Prozesses der Kristallisation des Belophores von der Marke OB-flüssig bei Vorhandensein von der chemischen Reaktion angeboten, die die Funktion der Verteilung der Kristalle nach dem Umfang aufzubauen und die Geschwindigkeiten der Embryobildung und des Wachstums der Kristalle zu bestimmen zulässt.

Calcul du processus de la cristallisation compliquée par la réaction chimique

Résumé: Est offert le calcul du processus de la cristallisation de belafor de la marque OB-liquide en présence d'une réaction chimique ce qui permet de construire la fonction de la distribution des cristaux par le volume et de déterminer la vitesse de la formation des noyaux de germe et de la croissance des cristaux.

Авторы: *Орлова Наталья Вячеславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»; *Яценко Алла Георгиевна* – аспирант кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»; *Шевцова Ольга Викторовна* – студентка; *Мильникова Елизавета Викторовна* – студентка, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.