

МЕТОДИКА РАСЧЕТА КРИСТАЛЛИЗАТОРА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Н. В. Орлова¹, Е. Б. Александров², А. М. Щербакова¹, А. Ю. Орлов³

Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», kvidep@cen.tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ» (1), г. Тамбов, Россия; Высшая школа сервиса, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет туризма и сервиса» (2), Московская обл., Россия; отдел АСУТП, АО «Газпром газораспределение Тамбов» (3), г. Тамбов, Россия

Ключевые слова: кристаллизация; сульфаминовая кислота; гранулометрический состав; насыпная плотность; растворимость.

Аннотация: На основе математической модели совмещенного процесса кристаллизации и химической реакции разработана инженерная методика расчета процесса кристаллизации на примере водного раствора целевого вещества 4,4'-ди-[4''-хлор-6''-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2''-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоты тетранатриевой соли (натриевая соль беллофора).

В технологии производства оптического отбеливателя ОБ-жидкого в результате химической реакции тетранатриевой соли 4,4'-ди-[4''-хлор-6''-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2''-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоты (натриевая соль беллофора) с кислотой (выкисляющим агентом) образуется 4,4'-ди-[4''-хлор-6''-(*n*-сульфоанилино)-симметричный триазин-2''-иламино]-стильбен-2, 2'-дисульфокислоты (кислая форма беллофора), выпадающая в осадок в виде кристаллов.

Следуя механизму процесса, в растворе в результате химической реакции образуется новое соединение (кислая форма беллофора), концентрация которого оказывается выше его растворимости в данном растворе, следовательно, раствор оказывается пересыщенным по отношению к образовавшемуся веществу. Непосредственно процесс кристаллизации, состоящий из зародышеобразования и роста кристаллов, может быть описан с применением формальных уравнений кинетики химических реакций [1].

Исходя из того, что в реакторе-кристаллизаторе периодического действия осуществляется гидродинамический режим идеального смешения, то, на основании математического описания разработанного авторами [2], система уравнений будет включать следующие уравнения: сохранения вещества в растворе, сохранения кристаллической фазы, теплового баланса, материального баланса, а также начальные и граничные условия.

К входным параметрам относятся:

- мольная концентрация соли беллофора в начале процесса, кмоль/м³;
- скорость подачи выкисляющего агента, кг/с;
- время химической реакции, с;
- температура процесса, К;
- объем реакционной массы, м³.

Также должны учитываться физико-химические и теплофизические свойства исходных веществ и конечного продукта:

- плотность твердой фазы, кг/м^3 ;
- молярная масса компонентов, кг/кмоль ;
- теплоемкость раствора, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
- теплоемкость твердой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$;
- теплота кристаллизации, кДж/кг .

Выходными параметрами математического описания являются:

- концентрация натриевой соли белофора, кмоль/м^3 ;
- концентрация выкисляющего агента, кмоль/м^3 ;
- плотности смеси, кг/м^3 ;
- скорость зародышеобразования, шт. кристаллов/с;
- объемная скорость роста кристалла, $\text{м}^3/\text{с}$.

Математическое описание включает:

- кинетику химической реакции;
- уравнения, описывающие скорость зародышеобразования;
- кинетику роста одиночного кристалла;
- распределение кристаллов по размеру во времени;
- уравнения, описывающие изменение концентрации кристаллизующего вещества во времени;
- уравнения материального и теплового балансов кристаллизации оптического отбеливателя ОБ, осложненной химической реакцией.

Система принятых допущений математического описания процесса кристаллизации, осложненной химической реакцией:

- 1) измельчением кристаллов при движении рабочей среды пренебрегаем;
- 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 (гидродинамический режим в аппарате – идеальное смешение);
- 5) при образовании кислой формы оптического отбеливателя ОБ в результате химической реакции образование побочных веществ отсутствует.

Исходя из вышеизложенного, предлагается следующая методика инженерного расчета процесса кристаллизации, осложненной химической реакцией.

1. Задание исходных данных, необходимых для выполнения расчета:

$C_{\text{ОБNa}}^{m_0}$ – начальная концентрация соли белофора, кмоль/м^3 ; τ – время процесса, с; T – температура процесса, К; $V_{\text{р.м}}$ – объем реакционной массы, м^3 ; $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{тв}}$ – плотности жидкой и твердой фаз, кг/м^3 , соответственно; M_i – молярная масса компонентов, кг/кмоль ; K , K_3 , $K_{\text{кр}}$ – константы скоростей химической реакции, зародышеобразования и роста кристалла, $1/\text{с}$, соответственно; E – энергия активации, кДж/моль .

2. Определение шага по времени проведения процесса и решение системы уравнений (1) – (4)

$$\frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{\text{x.p}}}}{d\tau} = -K \exp\left(-\frac{E_{\text{ВН}}}{RT}\right) \left(C_{\text{ОБNa}}^m\right)^{n_{\text{ОБNa}}} \left(C_{\text{ВН}}^m\right)^{n_{\text{ВН}}}; \quad (1)$$

$$x_{\text{ВН}}^{\text{р.м}} = \int_0^{\tau_{\text{х.р}}} \frac{G_{\text{ВН}}(\tau)}{M_{\text{р.м}}} d\tau_{\text{х.р}}; \quad (2)$$

$$C_{\text{ОБНа}}^m = C_{\text{ОБНа}}^{m_0} - \int_0^{\tau_{\text{х.р}}} \frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{\text{х.р}}}}{d\tau_{\text{х.р}}} d\tau; \quad (3)$$

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

где $G_{\text{ВН}}$ – расход выкисляющего агента, кг/с;
при уравнениях связи (5) – (9)

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

$$\frac{dC_{\text{ОБК}}^{\text{х.р.}}}{d\tau_{\text{х.р}}} = \frac{dC_{\text{ОБК}}^{m_{\text{х.р}}}}{d\tau} \frac{M_{\text{ОБК}}}{\rho_{\text{ж}}}; \quad (6)$$

$$C_{\text{ОБНа}}^m \Big|_{d\tau_{\text{х.р}}=0} = C_{\text{ОБНа}}^{m_0}; \quad (7)$$

$$C_{\text{ВН}}^m \Big|_{d\tau_{\text{х.р}}=0} = 0; \quad (8)$$

$$G_{\text{ВН}}^m = \frac{G_{\text{ВН}}(\tau_{\text{х.р}})c_{\text{ВН}}}{M_{\text{ВН}}}, \quad (9)$$

где $c_{\text{ВН}}$ – теплоемкость выкисляющего агента, Дж/(кг·К),
и нахождение концентраций натриевой соли белофора $C_{\text{ОБНа}}^m$, кислой формы белофора $C_{\text{ОБК}}^m$, выкисляющего агента в реакционной массе $C_{\text{ВН}}^m$; массовой доли выкисляющего агента в реакционной смеси $x_{\text{ВН}}^{\text{р.м}}$.

3. Нахождение плотности смеси $\rho_{\text{см}}$

$$\frac{1}{\rho_{\text{см}}} = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}^0} + \frac{1}{\rho_{\text{ВН}}} \int_0^{\tau_{\text{х.р}}} \frac{G_{\text{ВН}}}{M_{\text{р.м}}} d\tau_{\text{х.р}}. \quad (10)$$

4. Расчет концентрации кислой формы белофора в процессе зародышеобразования C_3^m

$$\frac{dC_3^m}{d\tau} = K_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{ОБК}}^m - C_{\text{ОБК}}^*}{C_{\text{ОБК}}^*}\right)^{n_3}, \quad (11)$$

где $C_{\text{ОБК}}^*$ – равновесная концентрация кислой формы белофора, кмоль/м³.

5. Расчет скорости зародышеобразования I_3

$$I_3 = \frac{M_{\text{ОБК}}}{\rho_{\text{ТВ}} V_3} V_{\text{р.м}} \frac{dC_3^m}{d\tau}. \quad (12)$$

6. Расчет концентрации реакционной массы в процессе роста кристаллов $C_{кр}^m$

$$\frac{dC_{кр}^m}{d\tau} = K_{кр} \exp\left(-\frac{E_{кр}}{RT}\right) \left(\frac{C_{ОБК}^m - C_{ОБК}^*}{C_{ОБК}^*}\right)^{n_{кр}}. \quad (13)$$

7. Расчет скорости роста кристаллов η

$$\eta = \frac{dC_{кр}^m}{d\tau} V_{р.м}(\tau) \frac{M_{ОБК}}{\rho_{ТВ}}. \quad (14)$$

8. Решение системы уравнений (15) – (18)

$$\rho_{ж} \frac{dC_{ОБК}^{кр}}{d\tau} = C_{ОБК} \left[\int_{V_3}^{V_{max}} \rho_{ТВ} f(V_{ТВ}, \tau) \eta dV_{ТВ} + \rho_{ТВ} V_3 I_3 \right]; \quad (15)$$

$$\frac{d\rho_{ж}}{d\tau} = - \int_{V_3}^{V_{max}} \rho_{ТВ} f(V_{ТВ}, \tau) \eta dV_{ТВ} - \rho_{ТВ} V_3 I_3; \quad (16)$$

$$\int_{V_3}^{V_{max}} \rho_{ТВ} f(V_{ТВ}, \tau) \eta dV_{ТВ} + \rho_{ТВ} V_3 I_3 = 0; \quad (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} f(V_{ТВ}, \tau) + \eta \frac{\partial f(V_{ТВ}, \tau)}{\partial V_{ТВ}} = 0, \quad (18)$$

при уравнениях связи

$$\begin{aligned} c_{ж}(\tau_{кр}^0) = 0; \quad \rho_{ж}(\tau_{кр}^0) = \rho_{ж}^0; \quad T(\tau_{кр}^0) = T_0; \\ f(V_3, \tau_{кр}^0) = 0; \quad f(V_3, \tau_{кр}^0) = \frac{I_3}{\eta(V_3)}, \end{aligned} \quad (19)$$

где $c_{ж}$ – теплоемкость раствора, Дж/(кг·К),

и нахождение объема выделившейся твердой фазы $V_{ТВ}$, функции распределения кристаллов по объему $f(V_{ТВ}, \tau)$.

9. Расчет линейной скорости роста и радиуса кристалла

$$\frac{\eta}{N_{кр}} = \frac{4\pi}{3} (\ell)^3, \quad (20)$$

где ℓ – геометрический размер кристалла, м;

$$r = r_0 + \left(\frac{3}{4\pi N_{кр}}\right)^{1/3} \int_0^{\tau} (\eta(\tau))^{1/3} d\tau. \quad (21)$$

10. Диаметр кристаллизатора $D_{к}$ определяется из производительности установки по кристаллической фазе $V_{ТВ}$

$$D_{к} = \sqrt{\frac{4V_{ТВ}}{\pi \eta}}. \quad (22)$$

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. 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.
3. Ященко, А. Г. Исследование процесса кристаллизации сульфаминовой кислоты с улучшением качественных показателей / А. Г. Ященко, Н. В. Орлова, Н. В. Пятакова // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2014. – Т. 2, № 6 (11). – С. 273 – 278. doi: 10.12737/6865
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. Improvement of Crystallisation Stage in Production of Sulfamic Acid / N. V. Orlova, A. G. Yashchenko, A. Yu. Orlov [et al.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 4. – С. 780 – 786.

A Method for Calculating a Batch Crystallizer

N. V. Orlova¹, E. B. Aleksandrov², A. M. Shcherbakova¹, A. Yu. Orlov³

*Department of Technological Processes, Devices and Technosphere Safety,
kvidep@cen.tstu.ru; TSTU (1), Tambov, Russia;
Higher School of Service, Russian State University
of Tourism and Service (2), Moscow Region, Russia;
Department of Automated Process Control System,
JSC "Gazprom Gazoraspredelenie Tambov" (3), Tambov, Russia*

Keywords: crystallization; sulfamic acid; grading; bulk density; solubility.

Abstract: On the basis of a mathematical model of a combined crystallization process and a chemical reaction, an engineering method for calculating the crystallization process was developed using the example of an aqueous solution of the target substance 4,4'-di-[4"-chlor-6"-(*n*-sulfoanilino)-symmetric triazine-2"-ylamino]-stilbene-2, 2'-disulfonic acid of tetrasodium salt (sodium salt of Belofor).

References

1. Khamnskiy Ye.V. *Kristallizatsiya v khimicheskoy promyshlennosti* [Crystallization in the chemical industry], Moscow: Khimiya, 1986, 343 p. (In Russ.)
2. Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Kol'tsova E.M. *Sistemnyy analiz protsessov khimicheskoy tekhnologii. Protsessy massovoy kristallizatsii iz rastvorov i gazovoy fazy* [System analysis of chemical technology processes. Processes of mass crystallization from solutions and gas phase], Moscow: Nauka, 1983, 368 p. (In Russ.)

3. Yashchenko A.G., Orlova N.V., Pyatakova N.V. [Study of the crystallization process of sulfamic acid with improved quality indicators], *Aktual'nyye 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, doi: 10.12737/6865 (In Russ.)

4. Yashchenko A.G., Orlova N.V., Pyatakova N.V. [Research of the crystallization process of sulfamic acid], *Theoretical & Applied Science*, 2014, no. 7 (15), pp. 43-45. (In Russ., abstract in Eng.)

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 Eng., abstract in Russ.)

Verfahren zur Berechnung des Rührwerkskristallisators

Zusammenfassung: Es ist auf der Grundlage des mathematischen Modells des kombinierten Kristallisationsprozesses und der chemischen Reaktion die technische Methode zur Berechnung des Kristallisationsprozesses am Beispiel einer wässrigen Lösung der Zielsubstanz 4,4'-Di-[4"-chlor-6"-(*n*-sulfoanilino)-symmetrisches Triazin-2"-ylamino]-stilben-2,2'-disulfonsäure von Tetranatriumsalz (Natriumsalz von Belofor) entwickelt.

Méthode de calcul du cristalliseur de l'action périodique

Résumé: A la base d'un modèle mathématique combiné des processus de la solidification et de la réaction chimique est développée la méthode de calcul du processus de la cristallisation à l'exemple d'une solution aqueuse cible de la substance 4,4'-di-[4"-chlorure-6"-(*n*-sulfo-aniline)-symétrique triazine-2"-ilamino]-stylobène-2, 2'-acide disulphonique tétrasodique de sel (sel de sodium de belophore).

Авторы: *Орлова Наталья Вячеславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Александров Евгений Борисович* – кандидат технических наук, доцент высшей школы сервиса, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет туризма и сервиса», Московская обл., Россия; *Щербакова Алина Михайловна* – магистрант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Орлов Андрей Юрьевич* – кандидат технических наук, начальник отдела АСУТП АО «Газпром газораспределение Тамбов», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Дьячкова Татьяна Петровна* – доктор химических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.