

*Л.Н. Чемерчев, В.С. Орехов, Н.В. Воякина, А.Ю. Орлов**

К ВОПРОСУ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ОТВОДА ТЕПЛА В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ ИЗОГИДРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Производство гамма-кислоты, которая является полупродуктом для получения азокрасителей, сопровождается образованием водорастворимых солей натрия и калия (Na_2SO_4 , K_2SO_4) на стадии синтеза основного вещества. Присутствие водорастворимых солей в сухом продукте является фактором, снижающим качество готовой гамма-кислоты.

Устранить этот недостаток производства гамма-кислоты можно применением на стадии очистки суспензии процесса изогидрической кристаллизации, позволяющего отделить целевой продукт, очистить маточник и получить кристаллы водорастворимых солей, пригодных для дальнейшего использования.

Процесс изогидрической кристаллизации протекает с отводом тепла от системы, которое приходит с исходным раствором и теплотой образования кристаллической решетки продукта. Как показали исследования процесса кристаллизации суспензии гамма-кислоты в кристаллизаторах емкостного типа, наиболее полное извлечение солей натрия и калия из растворов можно получить применением метода частичной контактной кристаллизации (непосредственный контакт хладагента с раствором) и отводом оставшегося тепла через разделительную перегородку.

Предварительные экспериментальные исследования показали, что увеличение концентрации серной кислоты повышает равновесную концентрацию сульфата натрия. Поэтому для снижения равновесной концентрации и наиболее полного извлечения Na_2SO_4 и K_2SO_4 , в исходную суспензию необходимо добавление воды. Считаем целесообразным подавать воду, захоложенную для частичного отвода тепла и проведения процесса контактной кристаллизации при смешении исходной смеси и сильно переохлажденного растворителя.

Общее количество отводимого тепла для нашего случая можно записать:

$$Q_x = (G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{доб}} c_{\text{H}_2\text{O}} t_x) + (G_x c_x t_x), \quad (1)$$

где $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{доб}} c_{\text{H}_2\text{O}} t_x$ – теплота, отводимая с захоложенной водой; $G_x c_x t_x$ – теплота, отводимая через стенку аппарата.

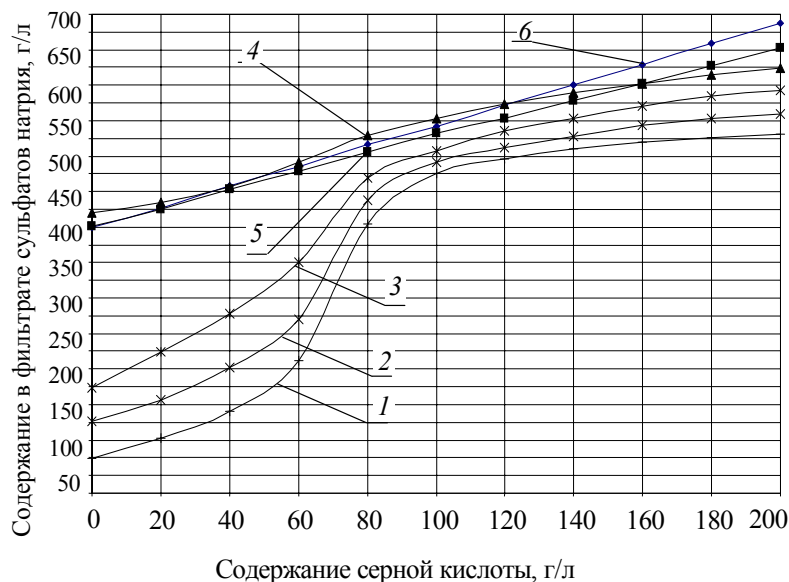
С учетом зависимости (1) можно выразить количество тепла, которое необходимо отвести от системы для проведения процесса кристаллизации солей натрия и калия;

$$(Q_x - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{доб}} c_{\text{H}_2\text{O}} t_x) = (G_n c_n t_n + G_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} q_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}) - \\ - (G_k c_k t_k + G_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} c_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} t_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} \pm Q_{\text{п}}, \quad (2)$$

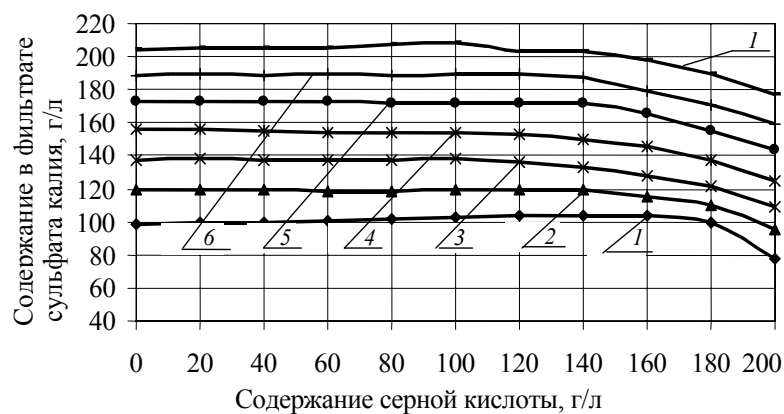
где $G_n c_n t_n$ – теплота, приходящая с раствором (с суспензией); $G_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} q_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – теплота образования кристаллической массы сульфата натрия в кристаллогидратной форме; $G_k c_k t_k$ – теплота, отводящаяся с маточником; $G_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} c_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} t_{\text{кр}}^{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$ – теплота, отводящаяся с полученными кристаллогидратами сульфата натрия; $Q_{\text{п}}$ – потери тепла в окружающую среду.

Имея данные по равновесной концентрации солей натрия и калия в данной системе в диапазоне температур от 0 до 60 °С, с которой суспензия приходит с предыдущих стадий, теплоемкости раствора в зависимости от концентраций исходных компонентов, тепловых эффектов кристаллизации солей натрия и калия, можно рассчитать количество тепла, которое отводится от системы с добавляемой захоложенной водой и с хладагентом, подаваемым в рубашку охлаждения.

* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, проф. А.И. Леонтьевой и канд. хим. наук, проф. Н. П. Утробина.



a)



б)

Рис. 1 Влияние содержания серной кислоты на растворимость сульфата натрия (а) и калия (б) при различных температурах в растворе, содержащем 70 г/л гамма-кислоты:

1 – 0 °С; 2 – 10 °С; 3 – 20 °С; 4 – 30 °С; 5 – 40 °С; 6 – 60 °С

Изменение равновесной концентрации во времени с учетом зависимости ее от температуры и от концентрации в объеме раствора различных примесей можно записать в следующем виде:

$$C_0 = \theta[(\tau); \gamma(C_{пр})]. \quad (3)$$

Частное решение уравнения (3) для всех веществ отсутствует, поэтому для каждого конкретного случая равновесную концентрацию определяют экспериментально.

В нашем случае суспензия гамма-кислоты представляет собой сложную структуру, состоящую из: целевого вещества (гамма-кислоты) 4,5...7,3 %, растворенных сульфатов натрия 15,5...18,5 %, калия 1,8...3,5 %, серной кислоты 3,1...6,5 %, органических примесей (Г-кислота, кислота Шеффера, г-соль) 0,9...2,6 %. Предварительные исследования показали, что органические примеси в виду их небольшого содержания не оказывают значительного влияния на равновесную концентрацию. Вследствие этого основное влияние на растворимость сульфатов натрия и калия оказывают серная и гамма-кислота. Были проведены экспериментальные исследования влияния серной кислоты на предельную растворимость сульфатов натрия и калия (рис. 1) при различных температурах в суспензиях содержащих гамма-кислоту.

Учет влияния различных примесей и температуры на равновесную концентрацию сульфатов натрия и калия позволяет рассчитать технологические параметры процесса кристаллизации с непосредственным контактом части хладагента с кристаллизационным раствором.