

УДК 66.021.2.065.5

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СУСПЕНЗИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Орехов В.С., Леонтьева А.И.

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, e-mail: htov@rambler.ru*

Представлены результаты исследования процессов изогидрической кристаллизации органических продуктов и водорастворимых примесей с кристаллизацией с изменением свойств растворителя (высаливанием). Приведены данные по равновесным концентрациям компонентов примесей и целевого вещества в диапазоне температур от 4 до 35 °С в суспензиях органических веществ, таких как R-соль, п-фенилендиамин, Г-соль, ДС-кислота, Белофор КД-2, нитродиазоксид. Исследовано влияние скорости охлаждения раствора и введения высаливающего агента на размер образующихся кристаллов целевого вещества и примесей. Предложены рекомендации по изменению технологических параметров процесса выделения (кристаллизации) на основании данных по равновесным концентрациям компонентов, и влиянию скорости охлаждения и введения высаливающего агента на формирование условий, максимально влияющих на кинетику роста частиц целевого вещества и примесей. Изменение конечной температуры раствора, скорости охлаждения и подачи высаливающего агента позволит регулировать размеры частиц целевого продукта и примесей.

Ключевые слова: водорастворимые примеси, высаливание, изогидрическая кристаллизация, органический продукт, равновесная концентрация

CRYSTALLIZATION OF WATER-SOLUBLE ORGANIC IMPURITIES FROM SUSPENSIONS OF PRODUCTS

Orehov V.S., Leonteva A.I.

FGBOU VPO «Tambov State Technical University», Tambov, e-mail: htov@rambler.ru

The results of the study of crystallization processes izogidricheskoy organic products and water-soluble impurities from the crystallization of a change in the properties of the solvent (salting out). The data on the equilibrium concentrations of components and impurities of the target substance in the temperature range from 4 to 35 °C in suspensions of organic substances such as R-salt, p-phenylenediamine, Mr. Salt, DL-acid Belophor CD-2, nitrodiazoksid. The effect of cooling rate of the solution, and the introduction of salting out agent on the size of the formed crystals of the target substances and contaminants. Recommendations for changes in process parameters selection (crystallization) on the basis of data on the equilibrium concentrations of components, and the effect of cooling rate and the introduction of salting out agent on the formation conditions of the maximum impact on the growth kinetics of particles and impurities of the target substance. Change the final solution temperature, cooling rate and feed salting out agent will adjust the dimensions of the particles of the desired product and impurities.

Keywords: water-soluble primesti, salting, izogidricheskaya crystallization, organic product, the equilibrium concentration

Качество органических продуктов, имеющих хорошую растворимость в воде, таких как производные стильбена, нафталина, пиразолона и т.д., в значительной степени определяются процессом выделения кристаллизацией целевого компонента. В суспензиях органических веществ в качестве побочных продуктов синтеза присутствуют водорастворимые примеси, также кристаллизующиеся при понижении температуры реакционной массы. Удаление примесей из твердой фазы целевого продукта трудоемко и в основном связано с процессами инерционного, сегрегационного или ситового разделения твердых частиц примесей и целевого вещества, отличающихся по массе или по размерам [3, 4]. Поэтому для снижения содержания примесей в целевом продукте необходимо подобрать технологические режимы процесса кристаллизации, при которых будет сформировано условие максимального

выделения кристаллов целевого вещества и минимальное примесей.

Основными технологическим параметрами процесса кристаллизации, влияющими на форму и размер кристаллов, являются скорость охлаждения (для изогидрической кристаллизации), скорость подачи «высаливающего агента» (для кристаллизации с изменением свойств растворителя) и гидродинамический режим в аппарате [5]. Полнота извлечения целевого вещества и формирование кристаллической структуры примесей зависит от конечной температуры и наличия в растворителе веществ, обеспечивающих избирательное снижение растворимости отдельного компонента раствора [2].

Выбор технологических параметров процесса кристаллизации, обеспечивающего максимальный выход по целевому продукту и минимальную концентрацию примесей в твердом виде, можно представить

в следующем виде [1], для изогидрической кристаллизации (1), для кристаллизации с изменением свойств растворителя (2)

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{C}_{ц}^т \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \max \\ \vec{C}_{ц}^ж \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \min \\ \vec{C}_{пр}^т \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \min \\ \vec{C}_{пр}^ж \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \max \\ T \in (T_{\min}; T_{\max}) \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{C}_{ц}^т \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \max \\ \vec{C}_{ц}^ж \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \min \\ \vec{C}_{пр}^{тв} \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \min \\ \vec{C}_{пр}^ж \xrightarrow{\Phi_{[l]}} \rightarrow \max \\ m_{[3]_{xp}} \in (m_{xp\min}; m_{xp\max}) \end{array} \right. \quad (2)$$

где $\vec{C}_{ц}^т$ – концентрация целевого вещества в твердой фазе; $\vec{C}_{ц}^ж$ – концентрация целевого вещества в жидкой фазе; $\vec{C}_{пр}^т$ – концентрация примесей в твердой фазе; $\vec{C}_{пр}^ж$ – концентрация примесей в жидкой фазе; $T \in (T_{\min}; T_{\max})$ – рабочие температуры процесса находятся в допустимом по технологическим условиям диапазоне; $m_{xp} \in (m_{xp\min}; m_{xp\max})$ – изменение массы химического реагента в результате проведения процесса выделения находятся в до-

пустимом по технологическим условиям диапазоне.

При решении задачи (1, 2) необходимо получить зависимости для определения концентраций целевого компонента и примесей в конкретном выражении. Данные по растворимости отдельных компонентов в сложных растворах в литературных источниках ограничены и для большинства суспензий органических веществ отсутствуют. Для исследуемых суспензий равновесные концентрации целевого вещества и примесей были определены экспериментально.

Определение равновесных концентраций компонентов, входящих в исследуемые суспензии органических веществ, вели в изотермических условиях.

Конечная температура процесса выделения будет определять:

- полноту выделения целевого компонента в твердом виде (выход по стадии);
- количество примесей, находящихся в твердом виде (равновесная концентрация водорастворимых солей с уменьшением температуры снижается);

Для выбора конечной температуры процесса выделения (кристаллизации) необходимо для каждого органического продукта определить значения равновесных концентраций целевого вещества и водорастворимых примесей от температуры.

Для Р-соли и *n*-фенилендиамина (ПФД), выделяемых в результате проведения изогидрической кристаллизации, значения равновесных концентраций целевого вещества и водорастворимых солей при фиксированном гидродинамическом режиме в диапазоне температур от 4 до 35°C приведены в табл. 1.

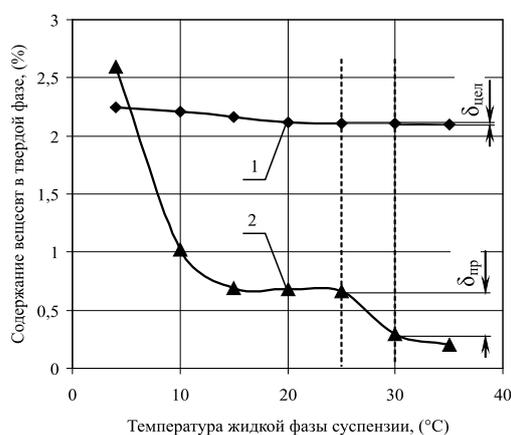
Таблица 1

Данные по равновесным концентрациям веществ в суспензиях органических продуктов, выделяемых изогидрической кристаллизацией

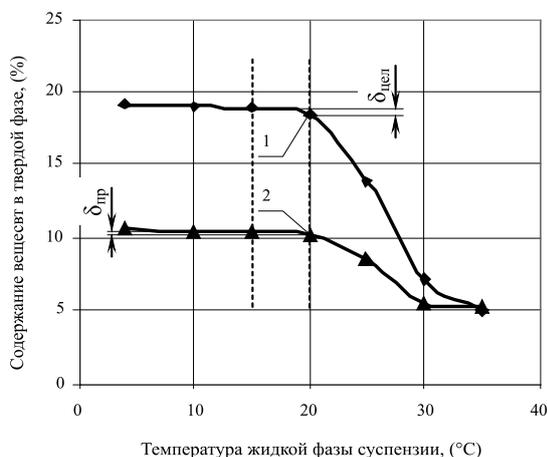
Наименование суспензии	Состав суспензии	Содержание вещества в жидкой фазе суспензии при температуре, %						
		4	10	15	20	25	30	35
Суспензия Р-соли	Р-соль	0,05	0,09	0,014	0,18	0,19	0,195	0,198
	NaCl	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6	11,6
	KCl	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
	Na ₂ SO ₄	3,4	4,98	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
	HCl	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
	H ₂ SO ₄	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
	К-та Шеффера	0,023	0,023	0,03	0,035	0,06	0,43	0,52
Суспензия ПФД	NaCl	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56
	FeCl ₂	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48	3,48
	HCl	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
	Орг. прим.	2,29	2,47	2,58	2,65	4,43	7,46	7,54
	ПФД	0,47	0,51	0,69	1,17	5,71	12,44	14,57

Из анализа результатов (табл. 1 и рис. 1) видно, что для суспензии Р-соли целесообразно конечную температуру кристаллизации повысить с 25 до 30 °С, при этом равновесная концентрация целевого компонента уменьшается на 0,05 %, а у кислоты

Шеффера, являющейся основной органической примесью, равновесная концентрация возрастает на 0,37%. В результате выход по стадии разделения уменьшится на 2,5 %, а содержание целевого компонента в твердом готовом продукте возрастает на 11,7%.



а



б

Рис. 1. Зависимость содержания в твердой фазе целевого компонента (1), суммы водорастворимых примесей (2); от температуры:
а – в суспензии Р – соли; б – в суспензии парафенилендиамина ($\delta_{пр}$ – изменение равновесной концентрации водорастворимых примесей при изменении температуры суспензии на 5 °С; $\delta_{цел}$ – изменение равновесной концентрации целевого компонента при изменении температуры суспензии на 5 °С)

Конечную температуру кристаллизации для суспензии ПФД необходимо понизить с 20 до 15 °С, при этом содержание ПФД в растворенном виде снижается на 4,54 %, а концентрация органических примесей уменьшается на 0,07 %, что дает увеличение степени извлечения целевого компонента на 4,5 % с незначительным возрастанием содержания твердых примесей в готовом продукте на 0,3 %.

В процессе выделения органических продуктов кристаллизацией с изменением свойств растворителя конечная температура суспензии также влияет на равновесную растворимость компонентов раствора, поэтому для определения оптимальной температуры конца процесса кристаллизации были определены значения равновесных концентраций целевого вещества и примесей с учетом присутствия в суспензии «высаливающего» агента, которые представлены в табл. 2.

Для целевого компонента суспензий (табл. 2) характерна неявная зависимость

равновесной концентрации от температуры (рис. 2), снижение которой ведет к увеличению содержания примесей в твердом виде как органического, так и неорганического происхождения.

Исследования влияния гидродинамического режима процесса кристаллизации на размер образующихся частиц целевого вещества и примесей проводили с использованием турбинной мешалки открытого типа с предельными значениями критерия Рейнольдса $Re_{пер}^{min}$ и $Re_{пер}^{max}$, в соответствии с рекомендуемой областью применения данного типа перемешивающего устройства и свойств перемешиваемой суспензии, в цилиндрическом аппарате с отношением высоты к диаметру 1:1.

При исследовании влияния скорости перемешивания на размеры кристаллов для изогидрической кристаллизации скорость охлаждения раствора принимали 21 град/ч.

Результаты анализа гранулометрического состава целевых продуктов Р-соли и *n*-фенилендиамина приведены в табл. 3.

Таблица 2

Равновесные концентрации веществ в растворе органических продуктов в зависимости от температуры

Наименование суспензии	Состав суспензии	Содержание вещества в твердой фазе суспензии при температуре, %				
		10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Г-соль	Целевой компонент	3,79	3,76	3,75	3,7	3,66
	KCl(выс. аг.)	0	0	0	0	0
	K ₂ SO ₄	1,34	0,12	0,018	0	0
	HCl	0	0	0	0	0
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0
	P-соль	0,07	0,042	0,01	0	0
	Ки-та Шеф.	0,12	0,115	0,11	0,108	0,09
ДС-кислота	Целевой компонент	5,101	4,98	4,84	4,54	4,12
	NaCl(выс. аг.)	0	0	0	0	0
	HCl	0	0	0	0	0
	CH ₃ COOH	0	0	0	0	0
	Орг. Прим	0,86	0,68	0,51	0,45	0,44
Белофор КД-2	Целевой компонент	9,65	9,65	9,56	9,25	8,54
	KCl	0	0	0	0	0
	Na ₂ SO ₄ (выс. аг.)	0	0	0	0	0
	KHCO ₃	0	0	0	0	0
	Na ₂ PO ₄	0	0	0	0	0
	NaOH	0	0	0	0	0
	Орг. Прим.	0,98	0,85	0,78	0,69	0,25
Нитродиазоксид	Целевой компонент	9,44	9,41	9,35	9,24	9,16
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0
	HNO ₃	0	0	0	0	0
	Мин. примеси	0,011	0,098	0,45	0,78	0,85
	Орг. примеси	0,01	0,08	0,09	0,11	0,12

Увеличение интенсивности перемешивания мало влияет на скорость роста кристаллов для целевого вещества в суспензии Р-соли, в значительной мере способствует увеличению скорости зародышеобразования, а для водорастворимых примесей ускоряет процесс роста кристаллов. Для суспензии п-фенилендиамина увеличение скорости перемешивания оказывает значительное влияние на процесс роста образовавшихся кристаллов целевого вещества и мало влияет на скорость процесса зародышеобразования, для водорастворимых примесей способствует как увеличению кинетики процессов зародышеобразования, так и роста кристаллов.

Влияние скорости перемешивания и подачи «высаливающего» агента на размер целевого вещества и их дисперсность для рассматриваемых органических продуктов определялось экспериментально.

Скорость подачи «высаливающего» агента

$$W_{пр} = \frac{M_{пол}^{вв}}{k_3 \cdot \tau_{лим}}, \quad (3)$$

где $M_{пол}^{вв}$ – масса высаливающего вещества; $\tau_{лим}$ – время проведения стадии выделения органического вещества; k_3 – коэффициент, характеризующий степень сокращения времени высаливания органических продуктов относительно максимально возможного.

При определении влияния скорости подачи «высаливающего» реагента и гидродинамического режима в аппарате на гранулометрический состав частиц целевого вещества скорость подачи «высаливающего» агента рассчитывалась по зависимости (3) при $k_3 = 1; 1/3; 1/6$. Гидродинамический режим в аппарате-выделителе принимался в определенном диапазоне значений критерия Re, характерном для выбранного типа перемешивающего устройства. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 4.

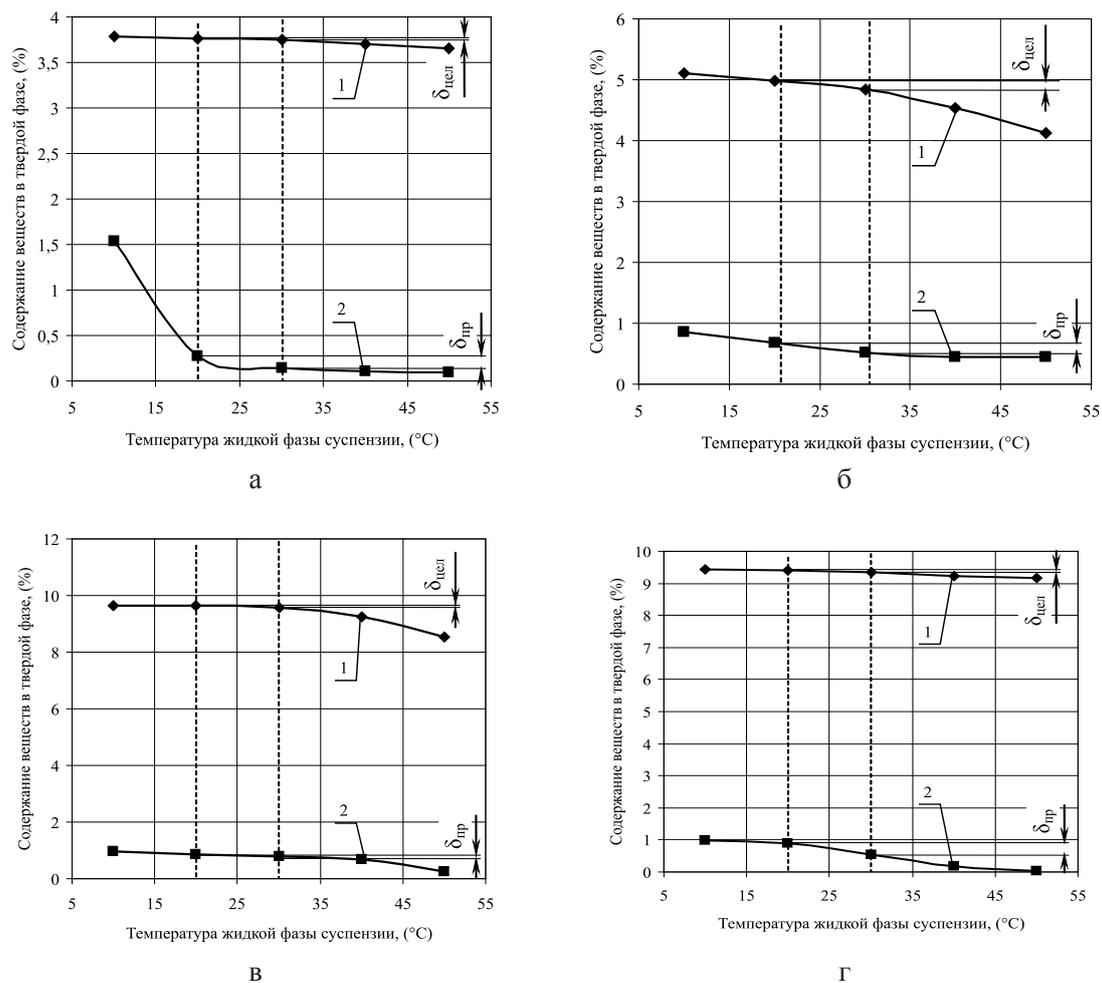


Рис. 2. Зависимость содержания в твердой фазе целевого компонента (1), водорастворимых примесей (2), от температуры; а – в суспензии Г – соли; б – в суспензии ДС – кислоты; в – в суспензии белофора КД-2; г – в суспензии нитродиазооксида

Таблица 3

Влияние скорости перемешивания на гранулометрический состав целевых продуктов

№ п/п	Диапазон, мкм	Р-соль		п-фенилендиамин	
		$Re_{пер}^{max}$	$Re_{пер}^{min}$	$Re_{пер}^{max}$	$Re_{пер}^{min}$
<i>Целевое вещество</i>					
1	5–50	0,05	0,02	0,04	0,06
2	50–250	0,8	0,55	0,32	0,36
3	250–500	0,1	0,32	0,41	0,39
4	500–1000	0,04	0,1	0,11	0,09
5	1000–2000	0,01	0,01	0,12	0,10
6	Средний диаметр	203	293	465	419
<i>Примеси</i>					
7	0,5–2	0,7	0,45	0,29	0,18
8	2–10	0,21	0,37	0,26	0,32
9	10–20	0,09	0,16	0,41	0,42
10	20–40	0	0,02	0,04	0,08
11	Средний диаметр	3,5	6	9	11

Таблица 4

Средний размер частиц твердой фазы для органических продуктов, выделяемых кристаллизацией с изменением свойств растворителя

Наименование вещества		$Re_{пер}^{max}$	$Re_{пер}^{min}$	Средний размер частиц d , мкм					
				При перемешивании с $Re_{пер}^{max}$			При перемешивании с $Re_{пер}^{min}$		
				1	2	3	4	5	6
				$k_3 = 1$	$k_3 = 1/3$	$k_3 = 1/6$	$k_3 = 1$	$k_3 = 1/3$	$k_3 = 1/6$
Г-соль	ц.в.	3250	254	796	364	327	823	378	305
	Прим.			16	13	9	18	14	9
ДС-кислота	ц.в.	2780	360	520	423	254	785	568	375
	Прим.			124	94	82	149	105	98
Белофор КД-2	ц.в.	2540	380	912	456	212	856	423	125
	Прим.			201	177	154	234	212	187
Нитродиазоксид	ц.в.	3145	456	325	294	255	315	289	245
	Прим.			48	44	41	84	81	78

Уменьшение скорости подачи «высаливающего» вещества снижает значения степени пересыщения C_T/C_0 , что приводит к значительному снижению скорости зародышеобразования и незначительному уменьшению скорости роста кристаллов.

Увеличение скорости перемешивания для белофора КД-2 и нитродиазоксида приводит к увеличению среднего размера частицы (превалирует скорость роста кристаллов по отношению к скорости зародышеобразования), для кристаллов Г-соли и ДС-кислоты наблюдается обратная зависимость.

Для кристаллов Г-соли увеличение скорости подачи «высаливающего» реагента и скорости перемешивания суспензии приводит к увеличению диапазона по их гранулометрическому составу.

Для нитродиазоксида увеличение скорости подачи «высаливающего» агента увеличивает количество кристаллов продукта с размерами, близкими к размеру зародышей. Влияние изменения скорости перемешивания на распределение частиц по размеру для нитродиазоксида не было выявлено.

Предлагаемый подход к формированию выбора технологических параметров процесса выделения органических веществ совместно с выделением в твердом виде растворимых примесей позволяет при наличии данных по равновесным концентрациям веществ в растворе определить конечную температуру процесса кристаллизации, а с учетом данных по влиянию скорости перемешивания суспензии и придачи «высаливающего» агента сформировать разницу размеров частиц целевого вещества и примесей, обеспечивающую их надежное разделение. Выбор конечной температуры процесса, скорости перемешивания и подачи высаливающего агента по предложенной методике позволит обеспечить требуемую степень чистоты готового продукта.

Список литературы

1. Веригин А.Н., Шупляк И.А., Михалев М.Ф. Кристаллизация в дисперсных системах: Инженерные методы расчета. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Фракционная кристаллизация с частичной рециркуляцией маточника / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов, Г.Н. Саргсян, Р.Ш. Баншац // Химия и химическая технология, 1985. – № 5. – с. 105–108.
3. Исследование влияния технологических и физико-химических процессов на качество порошков: Отчет п/я В-2344.-Инв. № 12001. – Пермь.
4. Малиновский В.А. Селективное извлечение гидрофобных и гидрофобизированных частиц и некоторых поверхностно-активных веществ пенной сепарацией // ДАН СССР. – 1961. – т. 141. – р 2.
5. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.: ил.; 22 см. – 1.29 р.

References

1. Verigin A.N., Shchuplyak I.A., Mikhalev M.F. Kristallizatsiya v dispersnykh sistemakh: Inzhenernye metody rascheta. L.: Khimiya, 1986. 248 p.
2. N.I. Gelperin, G.A. Nosov, G.N. Sargsyan, R.SH. Ban-shats Fraktsionnaya kristallizatsiya s chastichnoy retsirkulyatsiyey matochnika. – Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 1985, no. 5. pp. 105–108
3. Issledovanie vliyaniya tekhnologicheskikh i fiziko-khimicheskikh protsessov na kachestvo poroshkov: Otchet p/ya V-2344.-Inv. no. 12001. Perm.
4. Malinovskii V. A., Selektivnoe izvlechenie gidrofobnykh i gidrofobizirovannykh chastits i nekotorykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv pennoy separatsiyey, DAN СССР, 1961, t. 141, p 2.
5. Matusевич L.N. Kristallizatsiya iz rastvorov v khimicheskoi promyshlennosti. – M.: Khimiya, 1968. 304 p.: il.; 22 sm.

Рецензенты:

Ткачев А.Г., д.т.н., профессор, заведующий кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

Килимник А.Б., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Химия» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 14.08.2012.