

## **Лекция 15 «Кристаллизация. Физические основы процесса кристаллизации. Методы кристаллизации и кристаллизаторы. Материальный и тепловой балансы процесса кристаллизации. Мембранные процессы»**

**Цель:** Сформулируйте физические основы процесса кристаллизации. Охарактеризуйте методы кристаллизации и кристаллизаторы. Приведите вывод расчетных формул материального и теплового балансов процесса кристаллизации.

**Краткий конспект лекции:** Кристаллизация представляет собой процесс образования кристаллической фазы из расплавов, растворов и газовой фазы. Это процесс используется в химической, нефтехимической, коксохимической, металлургической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

С помощью кристаллизации решаются следующие задачи:

- получение твёрдых продуктов в виде блоков, гранул и т.д.;
- разделение различных смесей на фракции, обогащённые тем или иным компонентом;
- выделение различных веществ из технических и природных растворов;
- глубокая очистка веществ от примесей;
- концентрирование разбавленных растворов путём вымораживания растворителя;
- выращивание монокристаллов;
- получение веществ с определёнными физико-механическими свойствами;
- нанесение на поверхность твёрдых тел различных покрытий и др.

Кристаллы представляют собой твёрдые химически однородные тела правильной формы, обладающие анизотропией свойств.

Анизотропия – зависимость некоторых макроскопических свойств кристаллов от направления.

В зависимости от природы растворённого вещества и температуры кристаллизации из водных растворов могут выделяться безводные кристаллы или кристаллогидраты с различным числом молекул воды. Кристаллогидраты обладают определённой упругостью водяного пара. Если упругость их пара превышает упругость водяных паров в воздухе, то кристаллы при хранении на воздухе теряют кристаллизационную воду, выветриваются, если же упругость водяных паров над кристаллами меньше, чем упругость их в окружающем воздухе, то, наоборот, кристаллы притягивают влагу из окружающего воздуха [1-3].

### ***Физические основы процесса кристаллизации***

Процесс кристаллизации из растворов основан на ограниченной растворимости твёрдых веществ в жидких растворителях. Растворимость веществ зависит от их химической природы, свойств растворителя и температуры.

Раствор, содержащий избыток растворённого вещества по отношению к состоянию насыщения при данной температуре называется *пересыщенным*. Раствор, который содержит максимально возможное для данной температуры количество вещества, называется *насыщенным*. Пересыщенный раствор неустойчив, из него можно выделить твёрдую фазу, т.е. осуществить процесс кристаллизации. Таким образом, одним из основных факторов, определяющих процесс кристаллизации, является способность кристаллизующей соли образовывать пересыщенные растворы.

Мерой стабильности пересыщенных растворов является величина предельного пересыщения  $\rho$ , определяемая соотношением

$$\rho = \frac{C-C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0}, \quad (1)$$

где  $C$  – максимально возможная концентрация вещества в метастабильном пересыщенном растворе;  $C_0$  – растворимость вещества при данной температуре.

Устойчивость пересыщенных растворов повышается с понижением температуры при увеличении скорости охлаждения раствора и интенсивности его перемешивания.

Процесс кристаллизации состоит из двух стадий – образование зародышей кристаллов и роста кристаллов. Оба процесса протекают одновременно. Если скорость возникновения зародышевых кристаллов очень велика, а скорость их роста мала, то образуется мелкокристаллический осадок и наоборот.

Таким образом, для получения крупнокристаллического продукта процесс необходимо вести при небольшом пересыщении, что возможно при прочих равных условиях лишь за счет снижения скорости охлаждения раствора (при изогидрической кристаллизации) или скорости выпаривания (при изотермической кристаллизации) [3].

### *Методы кристаллизации*

Центры кристаллизации возникают в пересыщенном растворе, в котором равновесие нарушено. В производственных условиях применяют два метода нарушения равновесия и образования пересыщенного раствора: испарение части жидкости (кристаллизация с удалением частиц растворителя) и охлаждение раствора.

Первый метод применяется для веществ, у которых растворимость мало зависит от температуры, либо даже повышается с понижением температуры. Второй метод применяется для веществ, у которых растворимость падает с понижением температуры. Третий, комбинированный метод, заключается в одновременном охлаждении и испарении части растворителя (охлаждение под вакуумом).

В соответствии с методом кристаллизации кристаллизаторы можно разделить на две группы: кристаллизаторы, требующие удаления части растворителя (выпарные кристаллизаторы), и кристаллизаторы, работающие без удаления растворителя, в свою очередь, они делятся на аппараты периодического и непрерывного действия.

Для удаления части растворителя охлаждение раствора осуществляют с помощью воздуха, либо кристаллизацию ведут в вакууме. В кристаллизаторах, работающих без удаления растворителя, применяют водяное охлаждение. Имеются барабанный вращающийся кристаллизатор, кристаллизатор башенного типа и вакуум-кристаллизаторы разных конструкций периодического и непрерывного действия, а также кристаллизаторы с псевдооживленным слоем..

В вакуум-кристаллизаторах происходит одновременное удаление части растворителя и охлаждение раствора [3].

### *Материальный баланс кристаллизации*

**Кристаллизация удалением части растворителя.** Уравнение материального баланса по всему количеству вещества

$$G_p = G_{кр} + G_m + W \quad (2)$$

Баланс по абсолютно сухому растворенному веществу:

$$G_p b_p = G_{кр} a + G_m b_m, \quad (3)$$

где  $G_p$  – количество исходного раствора, кг;  $G_{кр}$  – количество кристаллов, кг;  $G_m$  – количество маточного раствора, кг;  $W$  – количество испаренного растворителя, кг;  $b_p$  – концентрация кристаллизующегося вещества в исходном растворе, вес. доли;  $a$  – концентрация кристаллизующегося вещества в кристаллах, вес. доли;  $b_m$  – концентрация кристаллизующегося вещества в маточном растворе вес. доли.

Весовое количество полученных кристаллов находится совместным решением уравнений (2) и (3)

$$G_{кр} = \frac{G_p(b_m - b_p) - W b_m}{b_m - a} \quad (4)$$

При  $a = 1$  имеем

$$G_{кр} = G_p \left(1 - \frac{b_p}{b_m}\right) W \quad (5)$$

**Кристаллизация без удаления растворителя ( $W = 0$ ).** Количество полученных кристаллов

$$G_{кр} = \frac{G_p(b_p - b_m)}{a - b_m} \quad (6)$$

При  $a = 1$  находим

$$G_{кр} = \frac{G_p b_p - b_m}{1 - b_m} \quad (7)$$

При испарении растворителя в газ (воздух) расход газа (в кг) определяется из уравнения

$$L = \frac{W}{x_2 - x_1}, \quad (8)$$

где  $L$  – количество сухого газа (воздуха), кг;  $x_1$ ,  $x_2$  – начальное и конечное влагосодержание газа (воздуха), кг влаги/кг сухого газа [2,3].

### **Тепловой баланс процесса кристаллизации**

При растворении твердого кристаллического вещества происходит поглощение тепла  $q_{кр}$  для разрушения кристаллической решетки (теплота плавления) и выделение тепла при химическом взаимодействии вещества с растворителем  $q_p$  (образование гидратов). В зависимости от значений  $q_{кр}$  и  $q_p$  тепловой эффект кристаллизации будет положительным или отрицательным.

Уравнение теплового баланса непрерывной кристаллизации содержит неодинаковые слагаемые для изотермической и изогидрической кристаллизации. При изотермической кристаллизации уравнение теплового баланса аналогично таковому для процесса непрерывного выпаривания (см. Лекцию б):

$$G_H c_H t_H + G_{кр} r_{кр} + Q = G_{кр} c_{кр} t_{кр} + (G_H - G_{кр} - W) c_M t_M + W i_{вт.п} + Q_{п}, \quad (9)$$

где  $c_H, c_{кр}, c_M$  – теплоемкости начального раствора, кристаллов и маточного раствора, Дж/(кг·К);  $t_H, t_{кр}, t_M$  – температуры начального раствора, кристаллов и маточного раствора, °С;  $r_{кр}$  – теплота кристаллизации вещества, Дж/кг;  $i_{вт.п}$  – энтальпия отводимых паров растворителя, Дж/кг;  $Q$  – теплота, подводимая с греющим теплоносителем, Вт;  $Q_{п}$  – потери теплоты в окружающую среду, Вт.

При использовании в качестве греющего теплоносителя насыщенного водяного пара

$$Q = D r_{г.п}, \quad (10)$$

где  $D$  – расход греющего пара, кг/с;  $r_{г.п}$  – теплота конденсации греющего пара, Дж/кг.

При изогидрической кристаллизации ( $W = 0$ ) раствор охлаждается, и уравнение теплового баланса имеет вид:

$$G_H c_H t_H + G_{кр} r_{кр} + G_B c_B t_{в.н} = G_{кр} c_{кр} t_{кр} + (G_H - G_{кр}) c_M t_{в.к} + Q_{п}, \quad (11)$$

где  $G_B$  и  $c_B$  – расход (кг/с) и теплоемкость (Дж/(кг·К)) охлаждающей воды;  $t_{в.н}, t_{в.к}$  – начальная и конечная температура воды, °С [1-3].

### **Мембранные процессы**

Промышленные аппараты для мембранных процессов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую рабочую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть доступными для сборки и монтажа; жидкость при движении по секциям или элементам должна равномерно распределяться над мембраной и иметь достаточно высокую скорость течения для снижения вредного влияния концентрационной поляризации; при этом перепад давления в аппарате должен быть по возможности небольшим. При конструировании мембранных аппаратов необходимо учитывать также требования, обусловленные работой аппарата при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и др.

Аппараты для мембранных процессов подразделяют на четыре основных типа, различающихся способом укладки мембран: аппараты с плоскими мембранными элементами, с трубчатыми мембранными элементами, с мембранными элементами рулонного типа и с мембранами в виде полых волокон. Эти аппараты могут быть корпусными и бескорпусными. По положению мембранных элементов их делят на горизонтальные и вертикальные; по условиям монтажа - на разборные и неразборные. В зависимости от конструкции аппаратов и схемы установок аппараты могут работать как в режиме идеального вытеснения, так и в режиме идеального перемешивания.

**Аппараты с плоскими мембранными элементами.** Основой этих аппаратов является мембранный элемент, состоящий из плоских (листовых) мембран, уложенных по обе стороны плоского пористого материала-дренажа, либо приготовленных непосредственно на его поверхности.

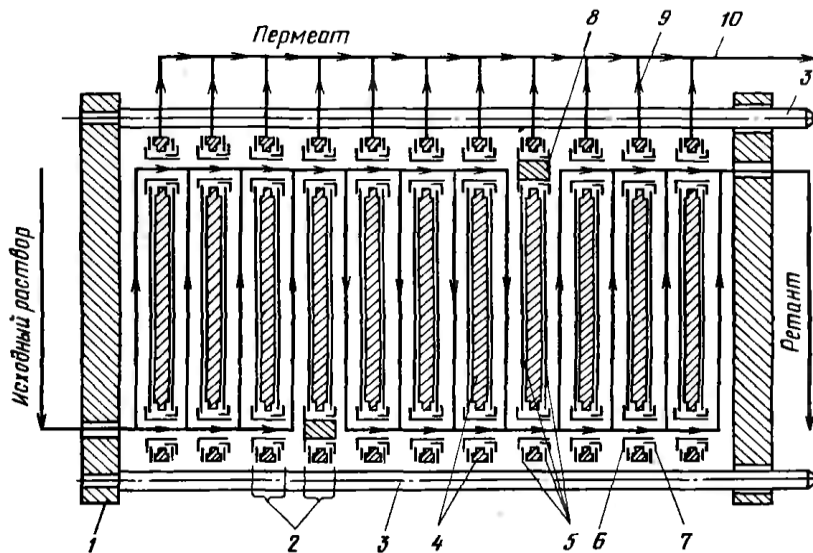


Рис. 1. Схема устройства и распределения потоков в аппарате эллиптической формы:  
 1 – фланец; 2 – мембранные элементы; 3 – направляющие штанги; 4 – опорные пластины; 5 – мембраны; 6 – проточное кольцо; 7 – замковое кольцо; 8 – заглушка;  
 9 – шланг; 10 – коллектор пермеата

### Вопросы для самоконтроля:

1. Что подразумевается под кристаллизацией? Для каких целей используется кристаллизация?
2. Что лежит в основе процесса кристаллизации?
3. В чем разница между насыщенными растворами и перенасыщенными растворами?
4. Опишите способы нарушения равновесия и образования пересыщенного раствора.
5. Опишите процессы зарождения и роста кристаллов.
6. Перечислите основные факторы, определяющие скорость кристаллизации.
7. Приведите дифференциальные и интегральные уравнения скорости процесса кристаллизации.
8. Из каких слагаемых складываются уравнения материальных балансов процессов непрерывной кристаллизации?
9. В чем разница между уравнениями теплового баланса для непрерывных процессов изогидрической и изотермической кристаллизации?
10. Какие промышленные кристаллизаторы используются для процесса кристаллизации?
11. Что такое мембранные процессы? В каких аппаратах они проводятся?

### Литература

1. Лекции по курсу «Основные процессы и аппараты химической технологии»: учебно-методическое пособие / составители: Ж.Т. Ешова, Д.Н. Акбаева. – Алматы: Қазак университеті, 2017. – 392 с. – 40 экз.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
3. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчёта процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи). – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.