

РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ ДИАГРАММ

Г.А. Носов, профессор, А.А. Бессонов, аспирант, В.В. Карасёв, доцент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: 89265621474@mail.ru

Рассмотрена возможность использования энтальпийных диаграмм для расчета процессов разделения бинарных смесей, образующих непрерывный ряд твердых растворов, методами фракционной кристаллизации.

Ключевые слова: кристаллизация, тепловые диаграммы, разделение веществ.

Для расчета ряда массообменных процессов (дистилляции, ректификации, сушки и др.) довольно часто используются так называемые «энтальпийные (тепловые) диаграммы», которые в графическом виде представляют зависимость энтальпии (теплосодержания) разделяемых смесей от температуры и их составов [1, 2]. Такие диаграммы часто дают возможность без проведения аналитических расчетов определять составы и выход получаемых продуктов, а также затраты тепловой энергии на различных стадиях разделения.

Учитывая это, нами в данной работе была проанализирована возможность использования энтальпийных диаграмм для анализа процессов разделения смесей методами фракционной кристаллизации. Такой анализ был выполнен применительно к разделению бинарных смесей, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Типичная диаграмма равновесия фаз таких смесей приведена на рис. 1, а.

Бинарные смеси состоят из высокоплавкого *A* и низкоплавкого *B* компонентов. При этом температуры кристаллизации (плавления) компонентов *A* и *B*, соответственно, равны t_A и t_B . Переход вещества из жидкого состояния в кристаллическое для всех промежуточных составов рассматриваемой системы происходит в диапазоне температур. При охлаждении перегретого расплава (раствора) процесс кристаллизации начинается при температуре ликвидуса (начала кристаллизации) t_L , а заканчивается при температуре солидуса (полной кристаллизации) t_S . Эти температуры, соответственно, находятся на кривых ликвидуса и солидуса рассматриваемой системы. При этом расположение кривых ликвидуса и солидуса зависит

от температур кристаллизации чистых компонентов t_A и t_B и их физико-химических свойств [3]. Линиями ликвидуса $t_L = f(x)$ и солидуса $t_S = f(x)$ диаграмма равновесия разделена на три фазовых поля. Выше линии ликвидуса находится область перегретых расплавов, а ниже линии солидуса находится область твердых растворов. Между этими линиями располагается гетерогенная область, где в равновесии находятся кристаллическая *K* и жидкая *M* фазы.

На рис. 1, б приведено изображение энтальпийной диаграммы для рассматриваемой смеси. На этой диаграмме, также как и на диаграмме равновесия фаз, имеются отмеченные выше три области состояния фаз. Точки I_A и I_B на данной диаграмме соответствуют энтальпиям чистых компонентов *A* и *B*, находящихся в твердом состоянии при температуре их плавления, а точки I_a и I_b соответствуют энтальпиям чистых компонентов, находящихся в расплавленном состоянии при температурах t_A и t_B . При этом разность энтальпий I_a и I_A , а также энтальпий I_b и I_B равны теплоте плавления чистых компонентов r_A и r_B , то есть $r_A = I_a - I_A$ и $r_B = I_b - I_B$.

Линия $I_a I_b$ на тепловой диаграмме соответствует энтальпиям бинарных смесей при температурах начала их кристаллизации, а линия $I_A I_B$ энтальпии бинарных смесей при температурах – их полной кристаллизации. Для удобства расчета процессов кристаллизации и плавления бинарных смесей на диаграмме нанесены изотермы, которые позволяют проследить изменение энтальпии при варьировании состава смесей при различных температурах.

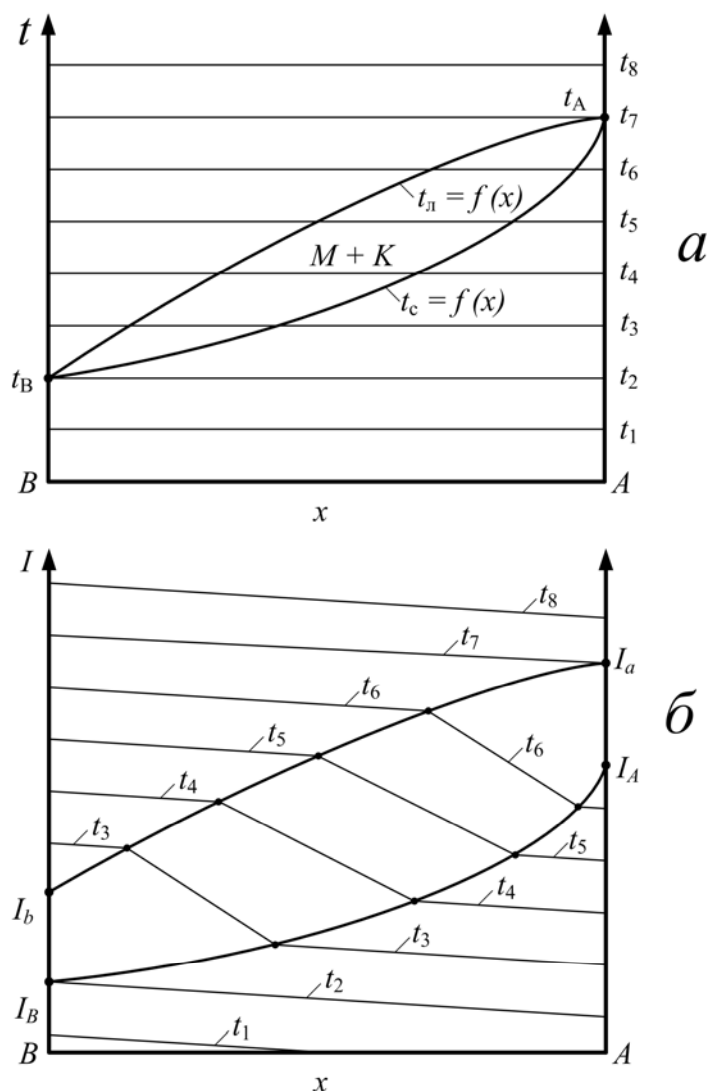


Рис. 1. Диаграмма равновесия фаз (а) и диаграмма энтальпия-состав (б) для бинарной смеси, образующей непрерывный ряд твердых растворов.

Энтальпийные диаграммы, как известно [2], могут быть построены на основе опытных данных. Однако это требует довольно значительного объема теплофизических экспериментов. Для технических расчетов в целом ряде случаев можно использовать диаграммы, построенные на основе расчетных данных теплосодержания системы в различных ее состояниях [2]. В основу таких расчетов могут быть положены известные теплофизические свойства чистых компонентов, а также данные равновесия «жидкость – твердая фаза» рассматриваемых систем. При этом следует учитывать, что ход изотерм может зависеть от теплоты смешения компонентов. Заметим, что для большинства бинарных смесей учет теплоты смешения компонентов слабо отражается на точности расчета в связи с ее малой значимостью. Это особенно характерно для органических смесей.

Если не учитывать теплоту смешения компонентов, то расчет энтальпии бинарных

смесей можно производить, используя правило аддитивности [2]. В этом случае изотермы на энтальпийной диаграмме будут представлять собой прямые линии. При этом ход изотерм в областях гомогенных жидких и кристаллических фаз зависит от теплоемкости чистых компонентов в жидком и кристаллическом состоянии. Ход же изотерм в гетерогенной области зависит от энтальпии кристаллической и жидкой фаз при рассматриваемых температурах и составах этих фаз. С учетом указанного выше допущения нами были рассчитаны и построены тепловые диаграммы для некоторых бинарных смесей. Используя эти диаграммы, были проведены расчеты процессов разделения рассматриваемых бинарных смесей с применением различных методов фракционной кристаллизации.

Как известно [3], фракционная кристаллизация широко используется для разделения и очистки веществ от примесей. При этом

имеется значительное число способов (методов) проведения данного процесса. Одним из простейших методов является однократная фракционная кристаллизация, принципиальная схема которой показана на рис. 2, а, а на рис. 2, б приведено изображение данного процесса

на энтальпийной диаграмме бинарной системы. Процесс состоит из двух стадий: кристаллизации Кр и сепарации (разделения) Ф полученной суспензии. При этом сепарацию суспензий, чаще всего, осуществляют методом фильтрации.

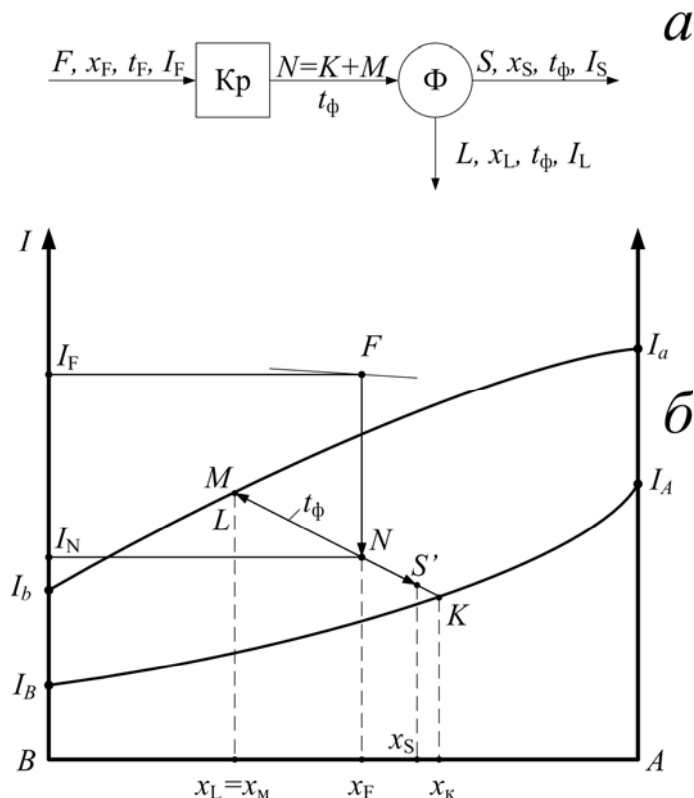


Рис. 2. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) процесса однократной фракционной кристаллизации.

На стадии кристаллизации Кр исходная смесь F с концентрацией x_F (точка F на тепловой диаграмме) охлаждается от исходной температуры t_F до температуры фракционирования t_Φ . При этом происходит частичная кристаллизация исходной смеси с образованием суспензии N , состоящей из кристаллической фазы K состава x_K и маточника M состава x_M . При рассмотрении процесса было принято, что на стадии кристаллизации достигается полное равновесие фаз. Поэтому точки потоков K и M располагаются на равновесных кривых фазовых превращений. Содержание кристаллической фазы $\varphi_K = K/F$ в полученной суспензии можно определить из уравнения материального баланса рассматриваемой стадии [2]. При наличии же тепловой диаграммы разделяемой смеси значения φ_K можно установить, используя правило рычага. При этом значение φ_K равно

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{\overline{NM}}{\overline{MK}}, \quad (1)$$

где $\overline{NM}$ и $\overline{MK}$ – длина соответствующих отрезков изотермы t_Φ на тепловой диаграмме.

Количество отводимого тепла на стадии кристаллизации Q_0 в общем случае можно рассчитать, используя уравнение теплового баланса данной стадии [3]. При наличии же тепловой диаграммы расчет Q_0 существенно упрощается. При этом удельный тепловой поток q_0 , отводимый на стадии кристаллизации, можно представить как разность энтальпий исходной смеси I_F и энтальпии полученной суспензии I_N , то есть

$$q_0 = \frac{Q_0}{F} = I_F - I_N. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь стадию сепарации. На данной стадии производится отделение кристаллической фазы от маточника. К сожалению, в реальных процессах разделения полностью отделить кристаллическую фазу от маточника обычно не удастся. Часть маточника остается в кристаллической фазе за счет действия капиллярных, адсорбционных и других сил [3]. Поэтому масса

отделенного маточника L не равна массе исходного маточника M и, соответственно, масса кристаллической фазы K , содержащейся в суспензии, не равна массе отделенной кристаллической фазы S .

Если стадия сепарации производится при той же температуре, что и стадия кристаллизации (то есть при t_{Φ}), то точки, соответствующие конечным продуктам разделения (отделенной кристаллической фазы S и отделенного маточника L), будут также, как K и M , лежать на изотерме t_{Φ} . Так как состав отделенного маточника x_L обычно равен составу маточника x_M в суспензии N , то положение точки L на энтальпийной диаграмме будет совпадать с положением точки M . Если бы на стадии сепарации удалось полностью отделить маточник от кристаллической фазы, то концентрация отделенной кристаллической фазы x_S была бы равна равновесной концентрации x_K . Так как в реальном процессе всегда происходит частичный захват маточника кристаллической фазы, то $x_S < x_K$. При этом концентрация x_S и положение точки S на диаграмме равновесия фаз зависят от полноты отделения маточника

от кристаллической фазы.

Зная состав кристаллического продукта x_S , с помощью энтальпийной диаграммы легко определить выход конечных продуктов разделения (L и S). При этом, используя правило рычага, имеем

$$\varphi_S = \frac{S}{F} = \frac{\overline{NM}}{\overline{MS}} \quad (3)$$

Для разделения органических смесей довольно часто используется процесс фракционного плавления [3]. Такой процесс обычно осуществляют следующим образом. Исходную смесь F с концентрацией x_F и температурой t_F первоначально обычно охлаждают до полного отверждения, а далее полученную кристаллическую фазу медленно нагревают до температуры t_H , лежащей в диапазоне между температурами ликвидуса и солидуса разделяемой смеси. При этом происходит частичное расплавление кристаллической фазы. Затем производится сепарация полученной суспензии. Такой процесс часто позволяет существенно упростить аппаратное оформление и интенсифицировать процесс разделения.

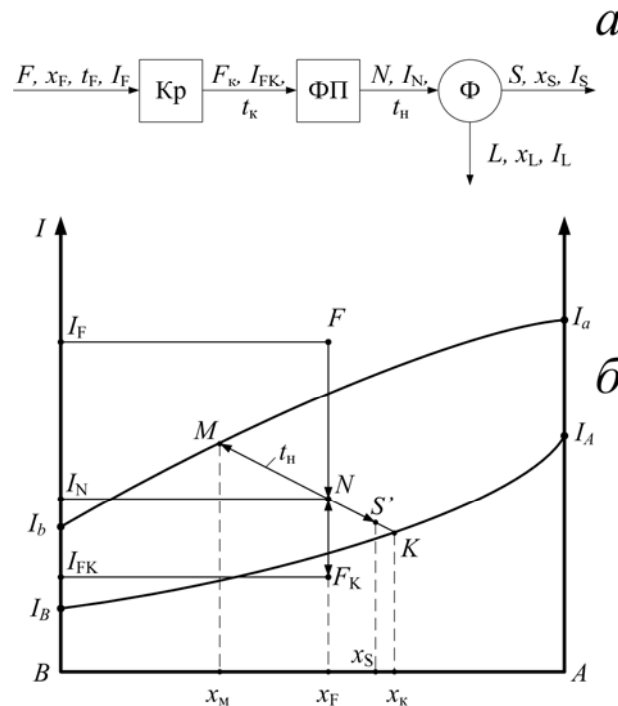


Рис. 3. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) процесса однократного фракционного плавления.

Фракционное плавление может быть осуществлено в виде однократного, последовательного, многостадийного и противоточного процессов. На рис. 3, а приведена принципиальная схема однократного фракционного плавления, а на рис. 3, б представлено его изображение на тепловой

диаграмме бинарной смеси. Процесс состоит из трех стадий: полной кристаллизации исходной смеси Кр, частичного плавления ФП и сепарации Ф.

Удельный поток, отводимого тепла на стадии кристаллизации при проведении фракционного плавления, составляет

$$q_0 = \frac{Q_0}{F} = I_F - I_{\text{FK}}, \quad (4)$$

где I_{FK} – энтальпия отвержденной исходной смеси.

При этом величина I_{FK} зависит от температуры охлаждения t_k исходной смеси на стадии Кр. Удельные затраты тепла на стадии плавления ФП равны

$$q_n = \frac{Q_n}{F} = I_N - I_{\text{FK}}, \quad (5)$$

где I_N – энтальпия суспензии полученной при частичном плавлении исходной смеси.

Величина I_N зависит от температуры нагрева t_n смеси на стадии плавления.

Если стадия сепарации Φ осуществляется при той же температуре t_n , что и стадия фракционного плавления, то точки, соответствующие равновесным составам кристаллической фазы K и маточника M , а также точки, соответствующие конечным продуктам разделения S и L , располагаются на изотерме t_n (рис. 3, б). При этом содержание кристаллической фазы в полученной на стадии плавления суспензии ϕ_k также, как и для процесса однократного фракционного плавления, можно рассчитать по выражению (1), а выход отделенной на стадии сепарации кристаллической фазы, можно определить, используя выражение (3).

Для повышения эффективности процесса

разделения часто однократную фракционную кристаллизацию сочетают с процессом фракционного плавления [3]. При этом исходную смесь F смешивают с маточником L_2 , поступающим со стадии фракционного плавления, и полученную смесь H подают на стадию кристаллизации Кр (рис. 4, а), где ее охлаждают до температуры t_ϕ . В результате охлаждения получается суспензия N_1 , состоящая из кристаллической фазы K_1 , и маточника M_1 . Далее суспензию N_1 направляют на стадию сепарации Φ_1 , где производится ее разделение. Отделенный маточник L_1 отбирают в виде низкоплавкого продукта, а кристаллическую фазу S_1 подают на стадию фракционного плавления ФП, которая осуществляется при температуре t_n .

Полученную на стадии плавления суспензию $N_2 = K_2 + M_2$ передают на стадию сепарации Φ_2 , в результате которой получают кристаллическую фазу S_2 и маточник L_2 . Фракцию S_2 отбирают в качестве конечного высокоплавкого продукта, а маточник L_2 возвращают на стадию кристаллизации.

Использование такого комбинированного процесса позволяет существенно расширить диапазон возможного разделения. Его изображение на энтальпийной диаграмме показано на рис. 4, б.

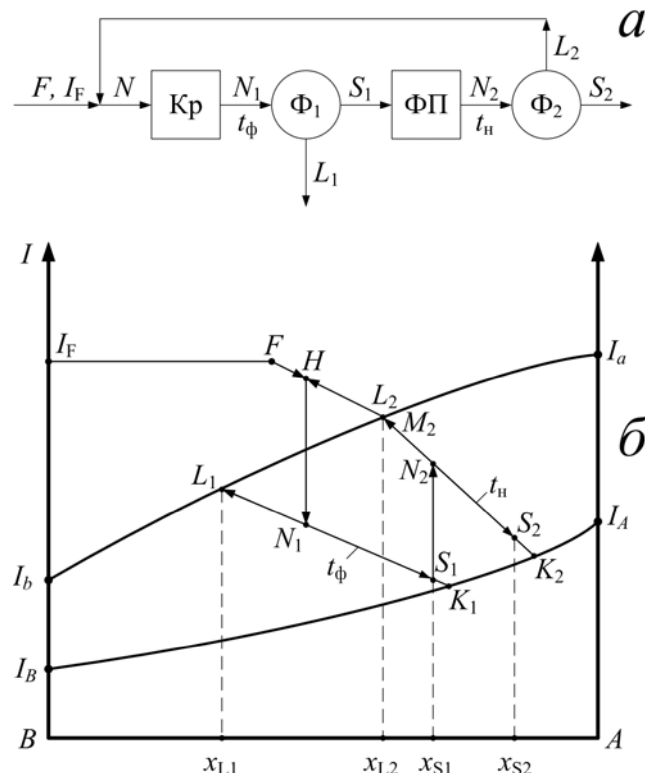


Рис. 4. Принципиальная схема (а) и изображение на энтальпийной диаграмме (б) разделения путем сочетания однократных процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления.

Удельный поток фракции $\varphi_n = H/F$ смеси, подаваемой на стадию кристаллизации Кр, составляет

$$\varphi_n = \frac{F + L_2}{F} = 1 + \varphi_{L2}, \quad (6)$$

где $\varphi_L = L_2/F$ – удельный поток рециркулирующего маточника L_2 .

Выход низкоплавкого продукта разделения (маточника L_1) и кристаллической фазы S_1 можно установить, используя правило рычага:

$$\varphi_{L1} = \frac{L_1}{F} = \varphi_{N1} \frac{\overline{N_1 S_1}}{\overline{L_1 S_1}}; \quad (7)$$

$$\varphi_{S1} = \frac{S_1}{F} = \varphi_{N1} \frac{\overline{L_1 N_1}}{\overline{L_1 S_1}}, \quad (8)$$

где $\varphi_{N1} = \varphi_n = N_1/F$; $\overline{N_1 S_1}$; $\overline{L_1 S_1}$ и $\overline{L_1 N_1}$ – длина соответствующих отрезков на изотерме t_Φ .

Удельный тепловой поток, отводимый на стадии кристаллизации, для рассматриваемого варианта составляет

$$q_0 = \varphi_n (I_n - I_{N1}) = (1 + \varphi_{L2}) (I_n - I_{N1}), \quad (9)$$

где I_n и I_{N1} – энтальпии смеси H и суспензии N_1 .

Затраты тепла, подводимого на стадии

плавления, равны

$$q_n = \varphi_{S1} (I_{N2} - I_{S1}), \quad (10)$$

где I_{S1} и I_{N2} – энтальпии кристаллической фазы S_1 и суспензии N_2 .

Выходы продуктов разделения S_2 и L_2 со стадии сепарации Φ_2 составляют:

$$\varphi_{L2} = \frac{L_2}{F} = \varphi_{S1} \frac{\overline{N_2 S_2}}{\overline{L_2 S_2}}; \quad (11)$$

$$\varphi_{S2} = \frac{S_2}{F} = \varphi_{S1} \frac{\overline{L_2 N_2}}{\overline{L_2 S_2}}; \quad (12)$$

Сопоставление результатов расчета рассмотренных выше вариантов фракционной кристаллизации с применением энтальпийных диаграмм с расчетными данными, полученными с использованием аналитических зависимостей, показало их достаточно хорошее совпадение.

В заключении отметим, что используя тепловые диаграммы, можно производить расчеты и более сложных процессов фракционной кристаллизации. Например, многостадийной перекристаллизации с рециркуляцией промежуточных фракций, фракционной кристаллизации с промывкой кристаллических фаз и др. При этом применение тепловых диаграмм существенно упрощает процедуру расчета таких процессов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов. – М. : Химия, 2000. – 1760 с.
2. Бошнякович, Ф. Техническая термодинамика / Ф. Бошнякович. – М. : Госэнергоиздат, 1956. – 255 с.
3. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.