

## КОНТАКТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОХЛАЖДЕННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, Г.А. Кесоян, Д.А. Попов

**П**редложен и теоретически проанализирован новый вариант контактной кристаллизации с использованием охлажденных растворителей, который позволяет исключить загрязнение продуктов разделения хладагентами и упростить его аппаратное оформление.

Контактная кристаллизация является одним из методов фракционной кристаллизации. Она довольно широко применяется для выделения веществ из их растворов и для разделения различных смесей [1–3]. Этот метод позволяет существенно повысить интенсивность процесса охлаждения и исключить образование кристаллов на охлаждаемых поверхностях. В известных методах контактной кристаллизации в качестве хладагентов чаще всего используются охлажденные жидкости и сжиженные газы. Недостатком данного процесса является возможность загрязнения продуктов разделения хладагентами. Этот недостаток может быть устранен при использовании предлагаемого нами нового метода контактной кристаллизации веществ с использованием в качестве хладагента охлажденного растворителя. Принципиальная схема метода представлена на рис. 1 а. На рис. 1 б показано его изображение на диаграмме равновесия фаз применительно к разделению эвтектикообразующих смесей.

Исходный раствор  $F$  с концентрацией  $x_F$  растворенного вещества  $A$  и с температурой  $t_F$  на стадии кристаллизации  $K_p$  смешивается с чистым растворителем  $P$ , охлажденным в теплообменнике  $T$  от температуры  $t_{p0}$  до температуры  $t_p$ . В результате такого смешения температура получаемой смеси  $t_\phi$  может оказаться ниже температуры насыщения получаемого раствора  $C$  и в системе произойдет процесс кристаллизации. После разделения полученной суспензии на стадии сепарации  $\Phi$  получается кристаллическая фаза  $K$  с концентрацией  $x_K$  и маточник  $M$  с концентрацией  $x_M$ .

Количество получаемой кристаллической фазы  $K$  и маточника  $M$ , очевидно, будет зависеть от соотношения масс смешиваемых потоков  $F$  и  $P$ , температур  $t_F$  и  $t_p$ , концентрации исходного раствора  $x_F$  и теплофизических свойств разделяемой смеси

(раствора). При малых удельных расходах растворителя и высоких температурах  $t_F$  и  $t_p$  система может не достичь насыщенного состояния, и не будет происходить образование кристаллической фазы.

Анализ рассматриваемого процесса контактной кристаллизации показал, что при постепенном добавлении холодного растворителя к исходному раствору  $F$  имеет место две стадии: простое охлаждение раствора до его насыщения (линия  $FV$ ) и охлаждение, сопровождающееся кристаллизацией растворенного вещества (линия  $VC$ ). Рассмотрим более подробно эти стадии.

Исходный раствор  $F$  с концентрацией растворенного вещества  $A$ , равной  $x_F$  на стадии простого охлаждения, смешивается с холодным растворителем  $P$ . Материальный баланс такого процесса описывается уравнением

$$Fx_F + Px_p = (F + P)x, \quad (1)$$

где  $x_p$  – содержание растворенного вещества в растворителе  $P$ ;  $x$  – содержание растворенного вещества в получаемом растворе.

Если процесс осуществляется с использованием чистого растворителя, то  $x_p = 0$ . Тогда из уравнения (1) получается следующая зависимость для определения концентрации получаемого раствора

$$x = \frac{F}{F + P} x_F = \frac{x_F}{1 + a}, \quad (2)$$

где  $a = P/F$  – относительный расход охлажденного растворителя

Температуру получаемого раствора на стадии простого смешения  $t$  можно определить, используя уравнение теплового баланса данной стадии

$$Fc_F t_F + Pc_p t_p = (F + P)ct, \quad (3)$$

где  $c_F, c_p, c$  – теплоемкости исходного раствора, растворителя и получаемого раствора;

$t_F$  – температура исходного раствора;  $t_P$  – температура охлажденного растворителя.

Используя понятие относительного расхода охлажденного растворителя, уравнение (3) можно представить в следующем виде

$$c_F t_F + a c_P t_P = (1+a)ct \quad (4)$$

Из уравнения (4) можно определить температуру получаемого раствора

$$t = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1+a)c} \quad (5)$$

Заметим, что теплоемкость получаемого раствора зависит от его состава  $x$ . Величину  $c$  можно определить, используя правило аддитивности

$$c = c_A x + c_P (1-x) \quad \text{или} \quad (6)$$

$$c = c_P - (c_P - c_A)x,$$

где  $c_A$  – теплоемкость растворенного вещества  $A$ .

С учетом зависимостей (2) и (6) выражение (5) будет иметь вид:

$$t = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1+a)c_P - (1+a)(c_P - c_A)x} = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1+a)c_P - (c_P - c_A)x_F} \quad (7)$$

При анализе рассматриваемого процесса возникает задача определения расхода охлажденного растворителя  $a_n$ , при котором получаемый раствор достигает насыщенного состояния. Эта задача может быть решена при совместном рассмотрении зависимости (7) с уравнением, описывающим кривую растворимости компонента  $A$  в растворителе  $B$

$$x_n = f(t_n) \quad (8)$$

Если уравнение (8) представляет собой простую функцию, то задача по определению расхода охлажденного раствора  $a_n$ , необходимого для достижения насыщенного состояния, может быть решена с получением аналитических зависимостей. В противном случае такая задача может быть решена численными методами.

Рассмотрим частные случаи решения задачи определения величины  $a_n$ . Если кривая растворимости (линия ликвидуса) разделяемой смеси близка к прямой, то зависимость равновесной концентрации (концентрации насыщения) от температуры можно описать уравнением

$$x_n = b + p t_n \quad \text{или} \quad t_n = \frac{x_n - b}{p}, \quad (9)$$

где  $x_n$  – концентрация насыщенного раствора при температуре  $t_n$ ;  $b$  и  $p$  – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой системы.

При достижении насыщенного состояния (в точке  $V$ )  $a = a_n$ ,  $t_V = t_n$  и  $x_V = x_n$ . При этом из выражения (2) имеем

$$x_V = x_n = \frac{x_F}{(1+a_n)} \quad (10)$$

Подставляя выражение (10) в уравнение (9), получаем зависимость для определения температуры в точке насыщения

$$t_n = \frac{x_F - b(1+a_n)}{p(1+a_n)} \quad (11)$$

К сожалению, в уравнение (11) входят две пока неизвестных величины  $t_n$  и  $a_n$ . Для их определения требуются дополнительные условия. В качестве такого дополнительного уравнения может выступать зависимость (7), записанная для точки насыщения:

$$t = \frac{c_F t_F + a_n c_P t_P}{(1+a_n)c_P - (c_P - c_A)x_F} \quad (12)$$

При совместном решении уравнений (11) и (12) получается следующая зависимость для определения величины  $a_n$

$$A_1 a_n^2 + B_1 a_n + C_1 = 0, \quad (13)$$

где  $A_1 = b c_P + p c_P t_P$ ;  
 $B_1 = (2b - x_F)c_P + p(c_F t_F + c_P t_P) - b(c_P - c_A)x_F$ ;  
 $C_1 = c_F [p t_F - (x_F - b)]$ .

При решении квадратного уравнения (13) получим выражение для определения относительного расхода охлажденного растворителя при достижении насыщенного состояния

$$a_n = \frac{-B_1 \pm \sqrt{B_1^2 - 4A_1 C_1}}{2A_1}. \quad (14)$$

Анализ уравнения (14) показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем. Зная величину  $a_n$  из уравнений (10) – (11) можно определить значения  $t_n$  и  $x_n$ .

Для многих бинарных систем линии насыщения (ликвидуса) хорошо описываются уравнением Шредера, полученным для идеальных растворов

$$\ln x_n = b_A - \frac{a_A}{T_n}, \quad (15)$$

где  $x_n$  – мольная концентрация растворенного вещества (компонента  $A$ );

$b_A = r_{nl} / RT_A$ ;  $a_A = r_{nl} / R$ ;  $r_{nl}$  – мольная теплота плавления компонента  $A$ ;  $T_A = 273 + t_A$ ;  $T_n = 273 + t_n$ ;  $t_A$  – температура плавления компонента  $A$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

При подстановке величины из уравнения (15) в выражение (10) получается зависимость

$$a_n = \frac{x_F - x_n}{x_n} = \frac{x_F - \exp(b_A - a_A / T_n)}{\exp(b_A - a_A / T_n)} \quad (16)$$

В данном случае значения  $a_n$ ,  $t_n$ , и  $x_n$

можно определить, рассматривая совместно зависимости (10), (15) и (16). Такая задача может быть решена численными методами.

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации. Для данной стадии расход охлажденного растворителя должен быть больше величины  $a_n$ . Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F + P = K + M, \quad (17)$$

$$Fx_F + Px_P = Kx_K + Mx_M, \quad (18)$$

где  $K$  и  $M$  – количество получаемой кристаллической фазы и маточника;  $x_K$  и  $x_M$  – концентрация растворенного вещества (компонента  $A$ ) в кристаллической фазе и маточнике.

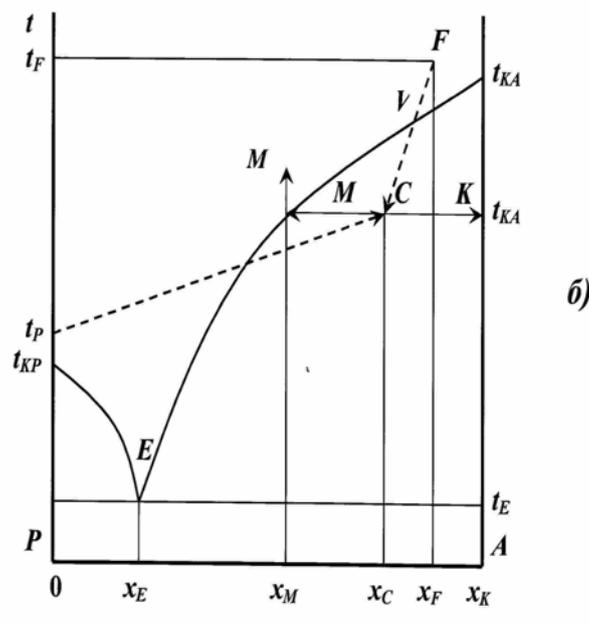
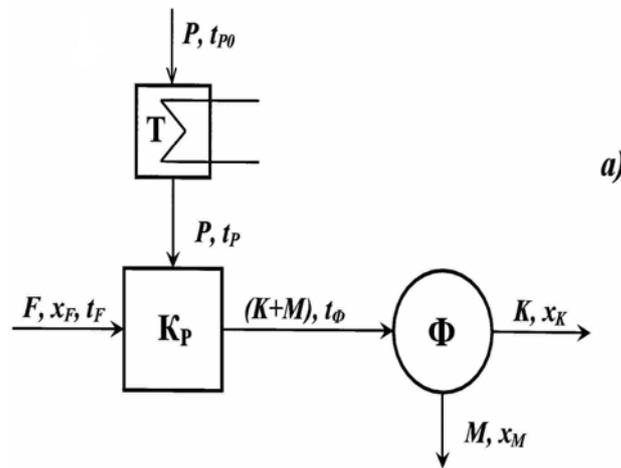


Рис. 1. Принципиальная схема процесса контактной кристаллизации при смешении жидкого охлажденного растворителя с исходным раствором (а) и его изображение на диаграмме равновесия фаз (б).

При использовании в качестве хладо-агента чистого растворителя  $x_p = 0$ , тогда уравнение (18) будет иметь вид

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M \quad (19)$$

При совместном решении уравнений (17) и (19) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов:

$$K = \frac{F(x_F - x_M) - Px_M}{x_K - x_M} \quad (20)$$

Используя величину относительного расхода растворителя  $a$ , уравнение (20) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \varphi_K &= \frac{K}{F} = \frac{(x_F - x_M) - ax_M}{x_K - x_M} = \\ &= \frac{x_F - (1+a)x_M}{x_K - x_M} \end{aligned} \quad (21)$$

При этом выход маточника равен

$$\varphi_M = \frac{M}{F} = a + (1 - \varphi_K) = (1 + a) - \varphi_K \quad (22)$$

Величина зависит от температуры получаемого раствора, то есть

$$x_M = f(t) \quad (23)$$

Если принять, что при кристаллизации достигается равновесие фаз, а на стадии сепарации имеет место полное отделение маточника от кристаллической фазы, то можно допустить, что концентрация маточника будет равна равновесной концентрации жидкой фазы при температуре фракционирования  $t_\phi$  (рис.1).

В частном случае, когда линии ликвидуса близки к прямым, величину можно определить по уравнению (9). При этом величина  $x_M$  при конечной температуре будет равна

$$x_M = b + pt_\phi \quad (24)$$

При подстановке  $x_M$  из выражения (24) в уравнения (21) и (22) получим следующие зависимости для расчета выхода кристаллической фазы  $\varphi_K$  и маточника  $\varphi_M$

$$\varphi_K = \frac{x_F - (1+a)(b + pt_\phi)}{x_K - (b + pt_\phi)}; \quad (25)$$

$$\varphi_M = \frac{(1+a_p)x_K - x_F}{x_K - (b + pt_\phi)}. \quad (26)$$

Для определения температуры получаемой суспензии  $t$  можно использовать уравнение теплового баланса процесса

$$Fc_F t_F + Pc_P t_P + Kr_{kp} = Kc_K t + Mc_M t_\phi \quad (27)$$

Если все члены уравнения (27) разделить на величину  $F$ , то оно будет иметь вид

$$c_F t_F + a_p c_P t_P + \varphi_K r_{kp} = \varphi_K c_K t + \varphi_M c_M t_\phi, \quad (28)$$

где  $r_{kp}$  – теплота кристаллизации растворенного вещества;  $c_K$  и  $c_M$  – теплоемкости кристаллической фазы и маточника.

Заметим, что теплоемкость маточника  $c_M$  зависит от его состава. Для определения величины  $c_M$  используем

$$c_M = c_A x_M + c_P (1 + x_M) = c_P - (c_P - c_A) x_M \quad (29)$$

Для случая, когда линия ликвидуса описывается линейной зависимостью (24), выражение (29) будет иметь вид

$$c_M = c_P - (c_P - c_A)(b + pt_\phi). \quad (30)$$

С учетом зависимостей (25), (26) и (30) уравнение теплового баланса (28) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} c_F t_F + a_p c_P t_P + (r_{kp} - c_K t) \frac{x_F - (1+a_p)(b + pt_\phi)}{x_K - (b + pt_\phi)} - \\ - [c_P - (c_P - c_A)(b + pt)] t \frac{(1+a_p)x_K - x_F}{x_K - (b + pt_\phi)} = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

После преобразований уравнение (31) можно представить в виде:

$$A_2 t^2 + B_2 t_\phi + C_2 = 0, \quad (32)$$

где

$$A_2 = [c_K (1 + a) + (c_P - c_A)(1 + a)x_K - (c_P - c_A)x_F] p;$$

$$B_2 = (c_P - c_K)x_F + b(c_P - c_K)[(1 + a)x_K - x_F] - (c_F t_F + a c_P t_P) p - (p r_{kp} - b c_K + c_P x_K)(1 + a);$$

$$C_2 = (c_F t_F + a c_P t_P)(x_K - b) + [x_F - (1 + a)b] r_{kp}.$$

При решении уравнения (32) получается следующая зависимость для расчета температуры суспензии, образующейся на стадии кристаллизации:

$$t_\phi = \frac{-B_2 \pm \sqrt{B_2^2 - 4A_2 C_2}}{2A_2} \quad (33)$$

Далее следует установить значение корня уравнения (33). Анализ этого уравнения показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем.

Используя полученные теоретические зависимости, нами был произведен анализ влияния различных технологических параметров на ход процесса разделения. Такой анализ был выполнен применительно к процессу контактной кристаллизации бинарной системы нафталин-толуол [4]. В области кристаллизации нафталина зависимость температуры ликвидуса (насыщения) от концентрации для рассматриваемой смеси

нами была опроксимирована линейной зависимостью вида (9), при этом коэффициенты данного уравнения соответственно составляли  $b = -0.0316$  и  $p = 0.01285$ .

Параметры процесса разделения выбирались таким образом, чтобы кристаллизация происходила в фазовом поле нафталина. При этом толуол выступал в качестве растворителя нафталина. Переыщение в системе достигалось путем добавления охлажденного толуола с температурой  $t_p$  к исходному раствору с концентрацией  $x_F$ . Проведенный анализ показал, что на ход процесса разделения сильное влияние оказывают следующие параметры: концентрация исходного раствора  $x_F$ , перегрев исходного раствора относительно линии температуры насыщения  $\Delta t_F = t_F - t_n$  и температура добавляемого охлажденного растворителя (хладоагента)  $t_p$ .

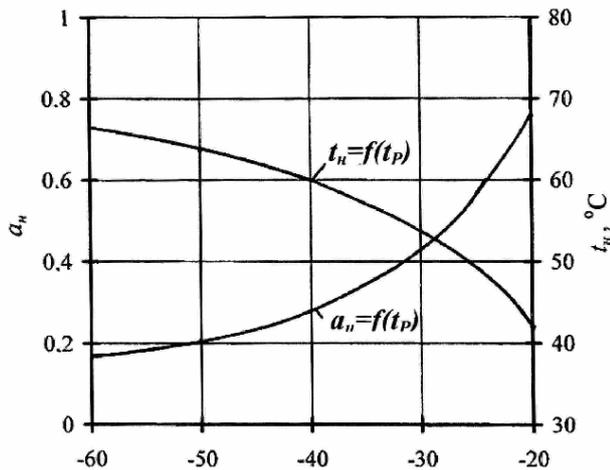


Рис.2. Зависимость величин  $a_n$  и  $t_n$  от температуры растворителя (нафталин-толуол,  $\Delta t_F = 5^\circ\text{C}$ ,  $x_F = 0.95$ ).

Проведенные расчеты показали, что с понижением температуры охлажденного растворителя его относительный расход для достижения насыщенного состояния  $a_n$  закономерно снижается, а температура насыщения  $t_n$  возрастает (рис. 2).

Повышение исходной концентрации  $x_F$  приводит к увеличению параметров  $a_n$  и  $t_n$ . С повышением перегрева исходной смеси  $\Delta t_F$  расход охлажденного растворителя возрастает, а температура  $t_n$  падает.

Нами было проанализировано также влияние параметров  $x_F$ ,  $\Delta t_F$ ,  $t_p$  и  $a$  на выход кристаллической фазы и маточника. С увеличением перегрева исходного раствора  $\Delta t_F$  выход кристаллической фазы  $\varphi_K$  снижается (рис. 3), а при понижении температуры охлажденного растворителя  $t_p$  и его относительного расхода  $a$  величина  $\varphi_K$  возрастает.

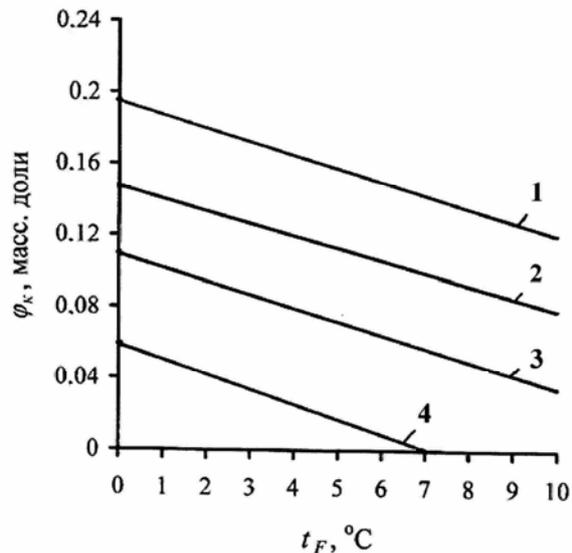


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллов  $\varphi_K$  от перегрева  $\Delta t_F$  для различных относительных расходов хладоагента (нафталин - толуол,  $t_p = -50^\circ\text{C}$ ,  $x_F = 0.95$ ): 1 -  $a = 0.9$ ; 2 -  $a = 0.7$ ; 3 -  $a = 0.5$ ; 4 -  $a = 0.3$ .

В дальнейшем планируется выполнить аналогичный анализ для других систем, а также провести соответствующие экспериментальные исследования.

Предлагаемый метод контактной кристаллизации выгодно использовать для разделения смесей со значительной разностью температур плавления (кристаллизации) входящих в них компонентов; в частности для выделения солей из растворов.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 308 с.
2. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. – М. : Химия, 1968. – 304 с.
3. Контактная кристаллизация / М. Ф. Михалев [и др.] – Л. : Изд. ЛГУ, 1983. – 190 с.
4. Справочник по растворимости. Т. 1, кн. 2 / Под ред. В. В. Кафарова. – М.-Л. : Изд. АН СССР, 1963. – 840 с.