



кристаллизации, где они растворяются в регенерированном растворителе  $P_B$  с добавлением некоторого количества свежего растворителя  $P_O$ . При этом расход  $P_O$  зависит от потерь растворителя с упаренным маточником  $M_2$ . Необходимое для растворения тепло может быть подведено путем подачи греющего пара в рубашку растворителя или же с потоком нагретого растворителя  $P_B$ , поступающего со стадии выпарной кристаллизации.

Полученный на стадии растворения раствор  $F$  далее подается на стадию кристаллизации Кр, где он охлаждается до температуры  $t_\phi$ . В результате кристаллизации образуется суспензия  $K_1+M_1$ , которая направляется на стадию сепарации  $\Phi_1$ . Отделенная кристаллическая фаза  $S_1$  отбирается в качестве конечного продукта разделения, а маточник  $L_1$  после его подогрева в теплообменнике  $T_1$  от температуры  $t_\phi$  до температуры  $t_1$  подается в выпарной кристаллизатор ВК, где происходит отгонка растворителя  $\Pi$  от

маточника  $L_1$ . Для нагрева маточника  $L_1$  в теплообменнике  $T_1$  используется греющий пар  $D_1$ , а для обогрева выпарного кристаллизатора греющий пар  $D$ .

Образующиеся при выпаривании (вторичные) пары растворителя  $\Pi=P_B$  при температуре  $\theta_1$  подаются в теплообменник  $T_2$ . Затем растворитель  $P_B$  подается на стадию растворения Н. Если теплосодержание растворителя  $P_B$  выше, чем расход тепла на этой стадии, то перед подачей его следует охладить от температуры  $\theta_1$  до температуры  $\theta_2$ .

Суспензия образовавшаяся в процессе выпаривания, состоящая из кристаллов  $K_2$  и маточника  $M_2$  подается на стадию сепарации  $\Phi_2$ , после которой получается маточник  $L_2$ , обогащенный примесями, и кристаллы  $S_2$ . Маточник  $L_2$  отводится из установки. Кристаллы  $S_2$ , как правило, не удовлетворяют требуемой степени их очистки от примесей, поэтому они возвращаются на стадию растворения Н.

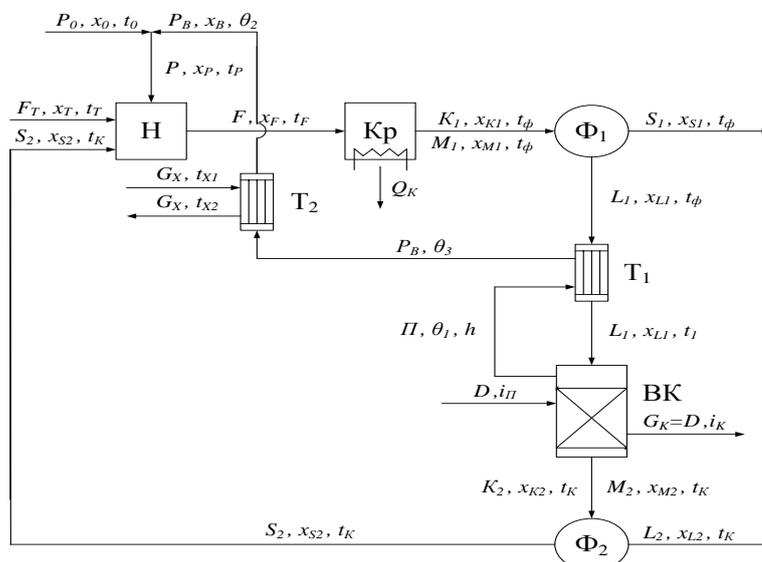


Рис. 2. Принципиальная схема перекристаллизации с рекуперативным теплообменом между маточником  $L_1$  и вторичными парами  $\Pi$  выпарного кристаллизатора.

Недостатком описанной выше схемы перекристаллизации является то, что при ее реализации затрачивается греющий пар на обогрев маточника  $L_1$  в теплообменнике  $T_1$  перед его подачей в выпарной кристаллизатор. Кроме этого, для конденсации вторичных паров  $\Pi$ , образующихся на стадии выпарной кристаллизации, требуются определенные затраты хладагента  $G_K$  в теплообменник  $T_2$ . Снизить энергетические затраты можно при организации рекуперативного теплообмена между потоками холодного маточника  $L_1$  и вторичными парами  $\Pi$  (рис. 2). Если количество тепла, выделяющегося при конденсации паров  $\Pi$  и последующего охлаждения полученного конденсата до требуемой температуры  $\theta_2$  будет больше, чем это требуется для нагрева маточника  $L_1$  от температуры  $t_\phi$  до температуры его кипения, то в схеме следует предусмотреть компенсиру-

ющий теплообменник  $T_2$ .

Рассмотрим первоначально процесс перекристаллизации для варианта, приведенного на рис. 1.

Материальный баланс стадии растворения Н описывается уравнениями:

$$F_T + S_2 + P_B + P_O = F; \quad (1)$$

$$F_T x_T + S_2 x_{S2} + P_B x_B + P_O x_O = F x_F; \quad (2)$$

$$F_T y_T + S_2 y_{S2} + P_B y_B + P_O y_O = F y_F, \quad (3)$$

где  $x_T, x_{S2}, x_B, x_O$  и  $x_F$  – содержание основного (очищаемого) вещества в потоках  $F_T, S_2, P_B, P_O$  и  $F$ ;  $y_T, y_{S2}, y_B, y_O$  и  $y_F$  – содержание примесей в тех же потоках.

При совместном рассмотрении уравнений (1) – (3) получается следующие зависимости для расчета содержания очищаемого вещества  $x_F$  и примесей  $y_F$  в получаемом на стадии растворения растворе:

$$x_F = \frac{F_T x_T + S_2 x_{S_2} + P_B x_B + P_O x_O}{F_O + S_2 + P_B + P_O} \quad (4)$$

$$y_F = \frac{F_T y_T + S_2 y_{S_2} + P_B y_B + P_O y_O}{F_T + S_2 + P_B + P_O}, \quad (5)$$

где  $r_T, r_{S_2}$  – теплота растворения исходного вещества  $F$  и кристаллов  $S_2$ ;  $t_T, t_K, t_F, t_O$  и  $\theta_2$  – температуры потоков  $F_T, S_2, F, P_O$ , и  $P_B$ ;  $c_T, c_{S_2}, c_F, c_O$  и  $c_B$ , – теплоемкость тех же потоков.

Если стадия растворения осуществляется без подвода тепла через теплообменные поверх-

$$\theta_2 = \frac{F c_F t_F + F_T (r_T - c_T t_T) + S_2 (c_{S_2} - c_{S_2} t_K) - P_O c_O t_O}{P_B c_B}. \quad (7)$$

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации Кр. Уравнения материального баланса для этой стадии имеют вид:

$$F = K_1 + M_1; \quad (8)$$

$$F x_F = K_1 x_{K_1} + M_1 x_{M_1}; \quad (9)$$

$$F y_F = K_1 y_{K_1} + M_1 y_{M_1}, \quad (10)$$

где  $x_{K_1}$  и  $x_{M_1}$  – содержание очищенного вещества в кристаллической фазе  $K_1$  и маточника  $M_1$ ;  $y_{K_1}$  и  $y_{M_1}$  – содержание примеси в тех же потоках.

При совместном решении уравнений (8) и (9) получается следующая зависимость для расчёта выхода кристаллической фазы

$$K_1 = F \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{K_1} - x_{M_1}}. \quad (11)$$

При теоретическом анализе рассматриваемого процесса разделения нами с целью упрощения было принято, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз. При таком допущении в случае перекристаллизации веществ, не образующих твёрдых растворов с примесью и с растворителем, а также не образующих кристаллогидраты, концентрация получаемой кристаллической фазы  $x_{K_1} = I$ , а  $y_{K_1} = 0$ . Величина же равновесной концентрации жидкой фазы (маточника)  $x_{M_1}$  является однозначной функцией температуры охлаждения раствора  $t_\phi$  на стадии кристаллизации. Если величина  $t_\phi$  известна, то значение концентрации  $x_{M_1}$  можно определить по фазовой диаграмме.

При совместном же рассмотрении уравнений (8) и (10) можно получить зависимость для определения содержания примеси в маточном растворе

$$y_{M_1} = \frac{F y_F - K_1 y_{K_1}}{F - K_1}. \quad (12)$$

Если принять, что  $y_{K_1} = 0$ , то выражение (12) будет иметь вид

$$y_{M_1} = \frac{F y_F}{F - K_1}. \quad (13)$$

ности, то есть за счет подачи нагретого растворителя  $P_B$ , поступающего со стадии выпарной кристаллизации, то тепловой баланс стадии растворения описывается уравнением:

$$F_T c_T t_T + P_B c_B \theta_2 + P_O c_O t_O + S_2 c_{S_2} t_K = F_T r_T + S_2 r_{S_2} + F c_F t_F. \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно определить температуру  $\theta_2$ , при которой необходимо подавать регенерированный растворитель на стадию растворения Н, чтобы после растворения получился бы раствор  $F$  с заданной температурой  $t_F$ :

Количество тепла  $Q_K$ , отводимого на стадии кристаллизации, можно определить из уравнения теплового баланса данной стадии

$$F c_F t_F + K r_K = K c_{K_1} t_\phi + M c_{M_1} t_\phi + Q_K \quad (14)$$

где,  $c_{K_1}$  и  $c_{M_1}$  – теплоемкости кристаллической фазы  $K_1$  и маточника  $M_1$ ;  $r_K$  – теплота кристаллизации очищаемого вещества.

Из уравнения (14) имеем

$$Q_K = F c_F t_F + K (r_K - c_{K_1} t_\phi) - M c_{M_1} t_\phi \quad (15)$$

Материальный баланс стадии  $\Phi_1$  описывается уравнениями:

$$K_1 + M_1 = S_1 + L_1; \quad (16)$$

$$K_1 x_{K_1} + M_1 x_{M_1} = S_1 x_{S_1} + L_1 x_{L_1}; \quad (17)$$

$$K_1 y_{K_1} + M_1 y_{M_1} = S_1 y_{S_1} + L_1 y_{L_1}, \quad (18)$$

где  $x_{S_1}$  и  $y_{S_1}$  – содержание очищаемого вещества и примеси в отделенной кристаллической фазе  $S_1$ ;  $x_{L_1}$  и  $y_{L_1}$  – содержание тех же веществ в маточнике  $L_1$ .

Если процесс разделения кристаллов от маточника на стадии сепарации происходит при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то можно принять  $x_{M_1} = x_{L_1}$  и  $y_{M_1} = y_{L_1}$ . В этом случае при совместном рассмотрении уравнений (16) и (17) получается следующая зависимость для расчета массы отделенной кристаллической фазы:

$$S_1 = K_1 \frac{x_{K_1} - x_{M_1}}{x_{S_1} - x_{M_1}}. \quad (19)$$

Величина  $x_{S_1}$  зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации и состава маточника  $x_{M_1}$ . Заметим, что из-за захвата маточника на стадии сепарации в очищаемом продукте  $S_1$  кроме целевого компонента будет находиться также некоторое количество примесей и растворителя. Для оценки эффективности стадии сепарации суспензии используются коэффициент захвата маточника кристаллической фазой  $m_1$  [1], который для рассматриваемой стадии можно определить, используя выражение

$$m_1 = \frac{M_1'}{S_1} = \frac{x_{K1} - x_{S1}}{x_{K1} - x_{M1}}, \quad (20)$$

где  $M_1'$  – масса захватываемого маточника кристаллической фазой.

Заметим, что величина коэффициента захвата зависит от способа разделения суспензии, размеров кристаллов, а также от физико-химических свойств маточника. Эту величину обычно определяют опытным путем [1].

Зная величину коэффициента захвата  $m_1$ , из выражения (20) можно определить содержание целевого вещества в отделенной кристаллической фазе

$$x_{S1} = x_{K1} - m_1(x_{K1} - x_{M1}). \quad (21)$$

При подстановке зависимости (21) в выражение (19) имеем

$$S_1 = \frac{K_1}{1 - m_1}. \quad (22)$$

Как уже отмечалось выше, кристаллическая фаза  $S_1$  отводится из процесса в качестве конечного продукта разделения, а маточный раствор  $L_1$ , обогащенный примесями, подается в теплообменник  $T_1$ , а далее направляется на стадию выпарной кристаллизации, ВК.

Количество тепла, затрачивающегося на нагрев  $L_1$  в теплообменнике  $T_1$  от температуры  $t_\phi$  до температуры  $t_1$ , равно

$$Q_1 = L_1 c_{L1} (t_1 - t_\phi), \quad (23)$$

где  $c_{L1}$  – теплоемкость маточника  $L_1$ .

Уравнения материального баланса стадии извлечения растворителя из маточного раствора  $L_1$  в выпарном аппарате ВК имеют вид:

$$L_1 = K_2 + M_2 + P; \quad (24)$$

$$L_1 x_1 = K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} + P x_P; \quad (25)$$

$$L_1 y_1 = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2} + P y_P, \quad (26)$$

где  $x_{K2}$ ,  $x_{M2}$ ,  $x_P$  – содержание основного вещества в потоках  $K_2$ ,  $M_2$  и  $P$ ;  $y_{K2}$ ,  $y_{M2}$ ,  $y_P$  – содержание примесей в тех же потоках.

При рассмотрении данной стадии можно принять, что  $x_P = 0$ , и  $y_P = 0$ . В этом случае уравнение (25) и (26) будет иметь вид:

$$L_1 x_1 = K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2}; \quad (27)$$

$$L_1 y_1 = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2}. \quad (28)$$

Из уравнения (24) найдем выход регенерированного растворителя

$$P = L_1 - K_2 - M_2 \quad (29)$$

Однако для расчета  $P$  с использованием зависимости (29) необходимо предварительно определить значение потоков  $K_2$  и  $M_2$ . При расчете процесса выпарной кристаллизации часто принимают определенное соотношение между содержанием кристаллов и маточника в получаемой суспензии [3]. В нашем случае можно использовать зависимость

$$K_2 = b M_2, \quad (30)$$

где  $b$  – коэффициент, учитывающий соотношение между массами кристаллов  $K_2$  и маточника суспензии, получаемой на стадии ВК.

С учетом выражения (30) из уравнения (27) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов на стадии выпарной кристаллизации

$$K_2 = \frac{b x_{L1}}{b x_{K2} + x_{M2}}. \quad (31)$$

Для определения количества тепла  $Q_{BK}$ , подводимого в выпарной кристаллизатор, запишем уравнение теплового баланса

$$L_1 c_1 t_1 + Q_{BK} + K_2 r_K = \Pi h + K_2 c_{K2} t_K + M_2 c_{M2} t_K, \quad (32)$$

где  $h$  – энтальпия паров растворителя  $\Pi$  при давлении  $p_1$ ;  $c_{M2}$ ,  $c_{K2}$  – теплоемкость упаренного маточника  $M_2$  и кристаллов  $K_2$ ;  $t_K$  – температура кипения раствора при давлении  $p_1$ ;  $t_1$  – температура маточника  $L_1$  на входе в выпарной аппарат.

Температуру кипения раствора (суспензии) в кристаллизаторе  $t_K$  можно определить, используя зависимость [4]:

$$t_1 = t_K + \delta_{L2},$$

где  $t_p$  – температура кипения чистого растворителя при давлении  $p_1$ ,  $\delta_{L2}$  – значение депрессии маточного раствора с концентрацией  $x_{L2}$ .

Если процесс выпаривания производится при давлении близком к атмосферному, то при расчете температуры  $t_K$  можно использовать «стандартное» значение депрессии  $\delta_{L2}$ . В случае, если выпаривание осуществляется при давлениях, отличных от атмосферного, для пересчета значений депрессии  $\delta_{L2}$  можно использовать правило Бабо [4].

Из уравнения (32) можно определить количество тепла, необходимое для проведения выпарной кристаллизации

$$Q_{BK} = \Pi h - K_2 (r_K - c_{K2} t_K) + M_2 c_{M2} t_K - L_1 c_{L1} t_1. \quad (33)$$

При этом расход греющего пара  $D$  на стадии ВК составляет

$$D = \frac{Q_{BK}}{i_\Pi - i_K} = \frac{Q_{BK}}{r_\Pi}, \quad (34)$$

где  $i_\Pi$  и  $i_K$  – энтальпии греющего пара и образующегося конденсата;  $r_\Pi$  – теплота конденсации греющего пара.

Кристаллы и маточный раствор, образовавшиеся в результате выпарной кристаллизации, поступают на стадию сепарации  $\Phi_2$ . Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K_2 + M_2 = S_2 + L_2; \quad (35)$$

$$K_2 x_{K2} + M_2 x_{M2} = S_2 x_{S2} + L_2 x_{L2}; \quad (36)$$

$$K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2} = S_2 y_{S2} + L_2 y_{L2}, \quad (37)$$

где  $x_{S2}$  и  $x_{L2}$  – содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе  $S_2$  и в отделенном маточнике  $L_2$ ;  $y_{S2}$  и  $y_{L2}$  – содержание примеси в потоках  $S_2$  и  $L_2$ .

Так же, как и на стадии сепарации  $\Phi_1$ , выход кристаллической фазы  $S_2$  на стадии  $\Phi_2$  можно определить, используя коэффициент захвата маточника  $m_2$

$$S_2 = \frac{K_2}{1 - m_2}. \quad (38)$$

При этом содержание основного компонента вещества  $x_{S2}$  и примесей  $y_{S2}$  в кристаллической фазе  $S_2$  можно определить используя зависимости:

$$x_{S2} = x_{k2} - m_2(x_{k2} - x_{M2}); \quad (39)$$

$$y_{S2} = y_{k2} + m_2(y_{k2} - y_{M2}). \quad (40)$$

Как уже указывалась выше маточный раствор  $L_2$ , обогащенный примесями, выводится из установки, а кристаллическая фаза  $S_2$  на стадию Н. Пары растворителя  $\Pi$ , которые отгоняются в процессе выпарной кристаллизации, поступают в теплообменник  $T_2$ , где они конденсируются и охлаждаются до требуемой  $\theta_2$ . При этом отводятся теплота  $Q_2$  в количестве

$$Q_2 = \Pi(h - c_B\theta_2). \quad (41)$$

Расчет материальных и тепловых потоков для схемы, приведенной на рис. 2, производится так же как и для рассмотренной выше схемы (рис. 1). Некоторое различие заключается лишь в расчете теплообменников  $T_1$  и  $T_2$ . Здесь следует отметить, что нагреть маточник  $L_1$  до температуры его кипения  $t_K$  в теплообменнике  $T_1$  за счет конденсации паров  $\Pi$  не удастся, так как температура  $t_K$  выше температуры вторичных паров  $\theta_1$  из-за наличия температурной депрессии. Кроме этого, для теплообмена между потоками  $L_1$  и  $\Pi$  требуется определенная разность температур. Поэтому расход пара  $D$  в выпарном кристаллизаторе для варианта с рекуперацией тепла будет несколько выше, чем в варианте (рис. 1). Однако проведенные расчеты показали, что все же затраты тепловой энергии в варианте (рис. 2) ниже, чем в варианте (рис. 1), так как при использовании схемы с рекуперацией тепла исключаются затраты свежего греющего пара в теплообменнике 1.

Используя полученные зависимости, нами был проанализирован процесс перекристаллизации некоторых неорганических солей с использованием выпарной кристаллизации на стадии регенерации растворителя. При этом было установлено, что применение рассматриваемого процесса позволяет существенно снизить расход растворителя на проведение процесса перекристаллизации и одновременно увеличить выход очищаемых веществ за счет дополнительного их извлечения из отводимых маточников.

Проведенные расчеты также показали, что соотношение регенерированного  $P_B$  и свежего  $P_O$  растворителей на проведение процесса перекристаллизации сильно зависит от концентрации маточника  $x_{M2}$ , полученного на стадии выпарной кристаллизации. Чем выше эта концентрация, тем меньше потери растворителя с отводимым потоком  $M_2$ , следовательно возрастает поток  $\Pi$  и снижается расход свежего растворителя  $P_O$ . Расход регенерированного и свежего растворителей на проведение процесса перекристаллизации сильно зависит и от выбранной концентрации раствора  $x_F$ , подаваемого на стадию кристаллизации. В свою очередь, концентрация  $x_F$  зависит от растворимости исходного вещества в выбранном растворителе и температуры получаемого раствора  $t_F$ . Чем выше концентрация  $x_F$ , тем, соответственно, меньше требуется растворителя на проведение процесса разделения.

Затраты тепла на стадии выпаривания  $Q_{BK}$  существенно зависят от стадии растворения исходного вещества и последующей стадии кристаллизации. Увеличение расхода растворителя на стадии растворения, как было отмечено выше, приводит к снижению концентрации  $x_F$ , а это, при постоянной температуре фракционирования  $t_O$  приводит к увеличению потока маточника  $L_1$ , поступающего на стадию выпаривания. В результате этого возрастают затраты тепла на процесс выпаривания. Понижение температуры охлаждения раствора  $t_\phi$  на стадии кристаллизации наоборот, снижает поток маточника  $L_1$ , поступающего в выпарной аппарат, что приводит к понижению  $Q_{BK}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
2. Mullin J.W. Crystallization. – Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.
3. Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация веществ из водных растворов с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 176 с.
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.