

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ С ПРОМЫВКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ

Г.А. Носов, заведующий кафедрой, Д.А. Попов, научный сотрудник,

Н.И. Казеева, аспирант, Д.С. Яковлев, аспирант

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nosovga@mail.ru

Выполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из раствора с промывкой кристаллической фазы. Установлено влияние различных технологических параметров на выход продуктов разделения, их состав и энергетические затраты.

Theoretical analysis of one-fold recrystallization of substances from a solution with washing of the crystal phase was carried out. The influence of various technological parameters on the yield of the separation products, their structure and power expenses was established.

Ключевые слова: перекристаллизация, очистка веществ от примесей, промывка кристаллической фазы.

Key words: recrystallization, cleaning of substances from impurities, washing of crystal phase.

Перекристаллизация широко используется для разделения и очистки различных веществ от примесей [1–4]. При этом исходное вещество первоначально растворяют в том или ином растворителе. Далее при охлаждении раствора ниже температуры его насыщения производится процесс перекристаллизации. После разделения полученной суспензии получают очищенный продукт в кристаллическом виде и маточник, содержащий основную массу примесей.

Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. При этом в зависимости от состава исходного вещества, его фазового состояния и требований к конечным продуктам разделения, а также от свойств используемых растворителей, могут использоваться различные принципиальные схемы разделения.

Если содержание примесей в исходном растворе не велико, то для его очистки могут быть использованы более простые схемы однократной перекристаллизации [2, 3, 5, 6]. При значительном же содержании примесей в исходном веществе, а также высоких требованиях к очищаемым продуктам необходимо уже использовать более сложные схемы перекристаллизации с промывкой полученной кристаллической фазы или же схемы многократной перекристаллизации [2, 4]. Для снижения расхода растворителей на процесс очистки следует применять процесс перекристаллизации с их регенерацией.

В настоящей работе теоретически рассмотрен процесс однократной перекристаллизации веществ с промывкой кристаллической фазы на стадии разделения полученной суспензии и без регенерации растворителей. Такой процесс может быть осуществлен по крайней мере в трех вариантах, принципиальные схемы которых приведены на рис. 1.

На рис. 1а показана простейшая схема однократной перекристаллизации без возврата раствора, полученного при промывке кристаллической фазы, на предшествующие стадии разделения (**вариант 1**). При реализации такого процесса исходное вещество F_T в твердом виде с концентрацией x_{TA} очищаемого компонента A и температурой t_T подается на стадию растворения H , где смешивается с растворителем с высокой растворяющей способностью P , содержащим x_{PA} очищаемого вещества A и температурой t_P . Здесь же производится нагрев смеси до требуемой температуры t_F путем подвода тепла Q_H . При этом получается раствор F с концентрацией компонента A равной x_{FA} . Полученный раствор F далее подается на стадию кристаллизации Kp . Здесь раствор F охлаждают до температуры фракционирования t_Φ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси, путем отвода тепла Q_o .

Полученную на стадии кристаллизации суспензию, состоящую из кристаллической K_1 и жидкой M_1 фаз, направляют на стадию сепарации Φ_1 . В результате получают кристаллическую фракцию S_1 с концентрацией x_{SA1} и жидкую фракцию L_1 с концентрацией x_{LA1} целевого компонента A .

После стадии сепарации Φ_1 отделенная кристаллическая фракция S_1 направляется на стадию промывки Pr , где осуществляется ее промывка растворителем V с концентрацией x_{VA} . Промывку можно проводить тем же растворителем, что подается на стадию растворения, или же ее можно осуществлять другими индивидуальными растворителями. Кроме того, на стадии промывки можно использовать также растворители бинарного состава.

После стадии промывки Pr полученную суспензию, состоящую из кристаллической K_2 с концентрацией x_{KA2} и жидкой фазы M_2 с

концентрацией x_{MA2} , направляют на стадию сепарации Φ_2 . После разделения получается кристаллическая фракция S_2 с концентрацией x_{SA2} и жидкая фракция L_2 с концентрацией x_{LA2} . Очевидно, содержание целевого компонента и

примеси в промытой кристаллической фазе S_2 и растворе L_2 , а также их выход зависят от вида растворителя V , его относительного расхода и от температуры t_V .

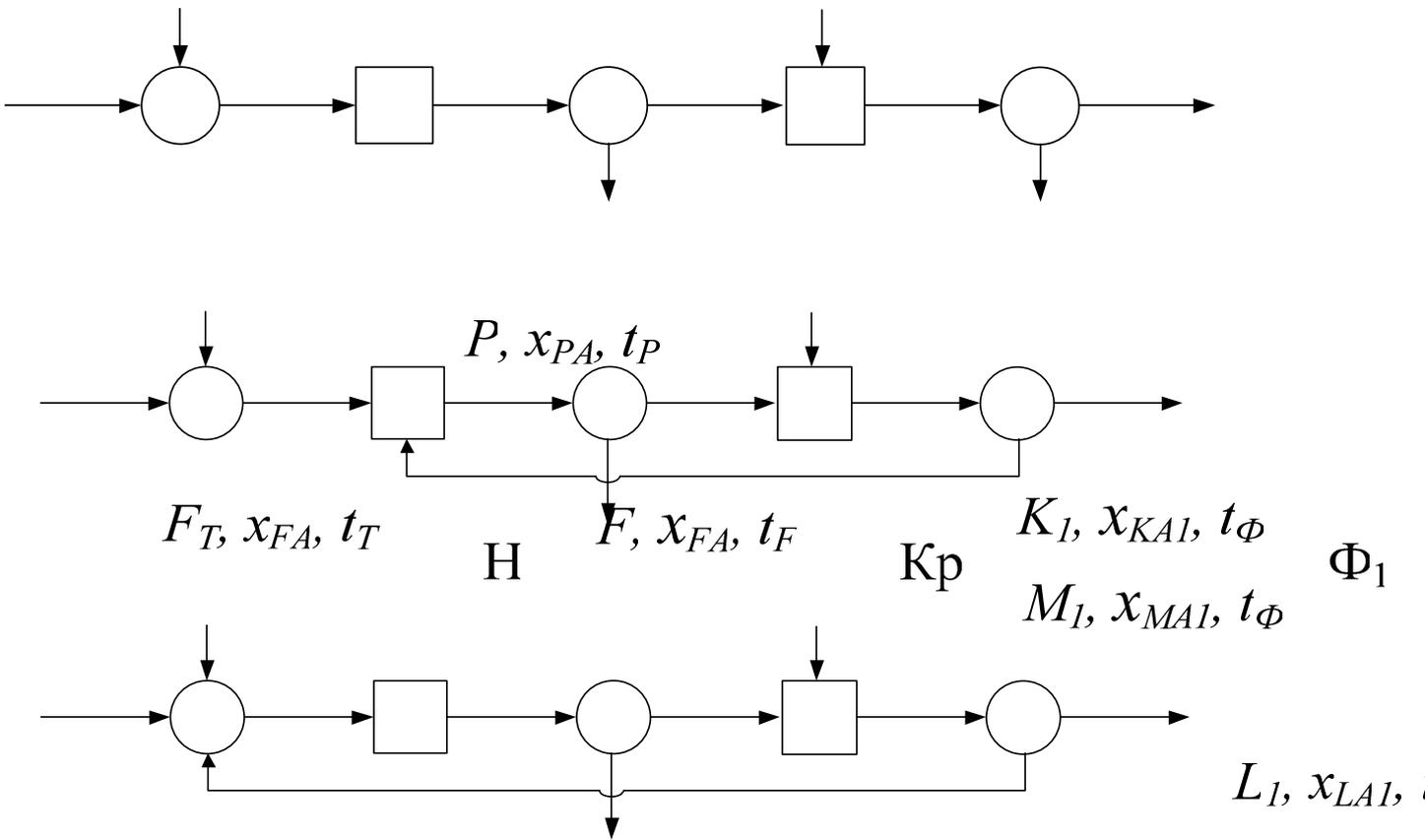


Рис. 1. Принципиальные схемы процесса перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы.

Здесь следует отметить, что при проведении стадии промывки имеет место не только удаление захваченного кристаллами маточника, но может происходить частичное растворение кристаллической фазы. Последнее может привести к определенному снижению выхода очищенных продуктов. Для повышения выхода очищенных продуктов, а также снижения расхода растворителей на процесс разделения можно использовать схемы перекристаллизации с возвратом раствора L_2 , полученного после промывки, на предшествующей стадии разделения. На рис. 1б показана схема перекристаллизации с возвратом промывного раствора L_2 на стадию кристаллизации (**вариант 2**), а на рис. 1в приведена схема перекристаллизации с возвратом промывного раствора на стадию растворения (**вариант 3**).

Для снижения расходов растворителей отводимые маточники L_1 и L_2 могут быть направлены на стадии регенерации раствори-

телей, которые в зависимости от физико-химических свойств очищаемых веществ и свойств растворителей могут осуществляться с использованием процессов выпаривания, двукратной кристаллизации, дистилляции или ректификации. При этом кубовые остатки, обогащенные примесями, могут быть далее направлены на дополнительные стадии извлечения из них ценных компонентов или же быть подвергнуты термической утилизации.

Анализ процесса перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы показал, что его эффективность существенно зависит от выбора варианта его применения.

Рассмотрим первоначально процесс разделения для **варианта 1**, показанного на рис.1.а. Материальный баланс **стадии растворения** для данного варианта описывается уравнениями:

$$F_T + P = F, \tag{1}$$

$$F_T x_{TA} + P x_{PA} = F x_{FA}, \tag{2}$$

$$F_T y_T + P y_P = F y_F, \quad (3)$$

где y_T, y_P, y_F – содержание примеси в исходном веществе F_T , растворителе P и в получаемом растворе F .

При совместном рассмотрении уравнений (1) и (2) получается следующая зависимость для расчета коэффициента расхода растворителя P для получения раствора F с заданной концентрацией x_{FA}

$$a_P = \frac{P}{F} = \frac{x_{TA} - x_{FA}}{x_{TA} - x_{PA}}, \quad (4)$$

Зная коэффициент расхода растворителя a_P , из выражения (4) можно определить концентрацию получаемого раствора F :

$$x_{FA} = \frac{F_T x_{TA} + P x_{PA}}{F} = x_{TA}(1 - a_P) + a_P x_{PA}. \quad (5)$$

При этом содержание примеси в растворе F будет соответственно равно

$$y_F = \frac{y_T + a_P y_P}{1 + a_P}. \quad (6)$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

$$F_T c_T t_T + P c_P t_P + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T \quad (7)$$

где t_P – температура растворителя P ; r_T – теплота растворения исходного продукта; c_T, c_F, c_P – теплоемкости исходного продукта, получаемого раствора, растворителя.

При этом удельный расход тепла q_H составляет

$$q_H = \frac{Q_H}{F} = (1 - a_P)(r_T - c_T t_T) + c_F t_F - a_P c_P t_P \quad (8)$$

Материальный баланс стадии кристаллизации описывается уравнениями:

$$F = K_1 + M_1, \quad (9)$$

$$F x_{FA} = K_1 x_{KA1} + M_1 x_{MA1}, \quad (10)$$

$$F y_F = K_1 y_{K1} + M_1 y_{M1}, \quad (11)$$

где x_{KA1} и y_{K1} – содержание очищаемого компонента A и примеси в кристаллической фазе K_1 ; x_{MA1} и y_{M1} – содержание очищаемого компонента A и примеси в маточнике M_1 .

Решая совместно эти уравнения (9) и (10), получим следующую зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации:

$$\beta_{K1} = \frac{K_1}{F} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}, \quad (12)$$

В выражение (12) входят неизвестные пока значения x_{KA1} и x_{MA1} . В случае разделения смесей, не образующих твердых растворов

(смеси эвтектического типа), концентрация кристаллической фазы равна $x_{KA1} = 1$. Если же для эвтектикообразующей смеси к тому же линии ликвидуса близки к прямым, то для аналитического описания зависимости состава маточника от температуры охлаждения смеси t_ϕ на стадии кристаллизации можно использовать выражение [2]

$$x_{MA1} = a + b t_\phi, \quad (13)$$

где a и b – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой смеси.

Для многих бинарных смесей линии ликвидуса хорошо описываются уравнением Шредера, полученным для идеальных растворов [2]:

$$\ln(x_M) = b - \frac{a}{T} \quad \text{или} \quad x_M = \exp(b - \frac{a}{T}), \quad (14)$$

где x_M – мольное содержание (концентрация) кристаллизующегося компонента в маточнике при текущей температуре t ; $b = r_A / R T_A$; $a = r_A / R$; r_A – мольная теплота растворения кристаллизующегося компонента; R – универсальная газовая постоянная; $T_A = 273 + t_A$ – температура растворения кристаллизующегося компонента в градусах Кельвина; $T = 273 + t$ – текущая температура охлаждения смеси в градусах Кельвина.

Если равновесие рассматриваемой смеси сильно отличается от поведения идеальных растворов, то для описания зависимости $x_M = f(t_\phi)$ можно использовать полином вида $x_M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + \dots$, где A_0, A_1, A_2, \dots – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой смеси.

Для частного случая разделения эвтектикообразующих смесей с линиями ликвидуса, близкими к прямым, уравнение для расчета выхода кристаллической фазы (13) с учетом зависимости (12) будет иметь вид

$$\beta_{K1} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - (a + b t_\phi)}{x_{KA1} - (a + b t_\phi)}. \quad (16)$$

При этом содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии описывается уравнением:

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F} = \frac{K_1}{K_1 + M_1} = \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}. \quad (17)$$

При совместном рассмотрении уравнений (9) и (11) получается следующая зависимость для расчета содержания примесей в маточнике:

$$y_{M1} = \frac{(1 + a_P) y_F - \beta_{K1} y_{K1}}{1 + a_P - \beta_{K1}}. \quad (18)$$

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации для рассматриваемого варианта перекристаллизации имеет вид:

$$F c_F t_F + K r_{KP} = K_1 c_{K1} t_\phi + M_1 c_{M1} t_\phi + Q_O, \quad (19)$$

где c_{K1} и c_{M1} – теплоемкости кристаллической фазы K_1 и маточника M_1 ; r_{KP} – теплота кристаллизации очищаемого вещества; t_ϕ – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (18) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты отводимой на стадии охлаждения:

$$q_o = \frac{Q_o}{F_T} = \beta_{K1}(r_{KP} - c_{K1}t_\phi) + (1 + a_P)c_F t_F - (1 - \beta_{K1})c_{M1}t_\phi. \quad (20)$$

Материальный баланс **стадии сепарации** Φ_1 описывается уравнениями:

$$K_1 + M_1 = S_1 + L_1, \quad (21)$$

$$K_1 x_{KA1} + M_1 x_{MA1} = S_1 x_{SA1} + L_1 x_{LA1}, \quad (22)$$

$$K_1 y_{K1} + M_1 y_{M1} = S_1 y_{S1} + L_1 y_{L1}, \quad (23)$$

где x_{SA1} , y_{S1} – содержание целевого компонента и примеси в отделенной кристаллической фазе S_1 ; x_{LA1} , y_{L1} – содержание целевого компонента и примеси в отделенном маточнике L_1 .

При совместном рассмотрении уравнений (21) и (22) для случая, когда $x_{MA1} = x_{LA1}$, получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы:

$$\beta_{S1} = \frac{S_1}{F_T} = \beta_{K1} \frac{x_{KA1} - x_{MA1}}{x_{SA1} - x_{MA1}} = (1 + a_P) \frac{x_{FA} - x_{MA1}}{x_{SA1} - x_{MA1}}. \quad (24)$$

В уравнение (24) входит неизвестная пока величина x_{SA1} . Эта величина зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы и состава маточника x_{MA1} . Для оценки эффективности отделения маточника от кристаллической фазы часто используют коэффициент захвата маточника кристаллической фазы [2], который в рассматриваемом процессе можно определить, используя выражение

$$m_1 = \frac{x_{KA1} - x_{SA1}}{x_{KA1} - x_{MA1}}. \quad (25)$$

Зная величину m_1 из выражения (25), можно определить содержание целевого компонента А в отделенной кристаллической фазе

$$x_{SA1} = x_{KA1} - m_1(x_{KA1} - x_{MA1}). \quad (26)$$

После подстановки x_{SA1} в выражение (24) получается следующая зависимость:

$$\beta_{S1} = \frac{\beta_{K1}}{1 - m_1} = \frac{(1 + a_P)(x_{FA} - x_{MA1})}{(1 - m_1)(x_{KA1} - x_{MA1})}. \quad (27)$$

При совместном рассмотрении уравнений (21) и (23) с учетом коэффициента захвата

маточника m_1 можно определить содержание примеси в отдельной кристаллической фазе:

$$y_{S1} = (1 - m_1)y_{K1} - m_1 y_{M1}. \quad (28)$$

Материальный баланс **стадии промывки** описывается уравнениями:

$$S_1 + V = K_2 + M_2, \quad (29)$$

$$S_1 x_{SA1} + V x_{VA} = K_2 x_{KA2} + M_2 x_{MA2}, \quad (30)$$

$$S_1 y_{S1} + V y_V = K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2}, \quad (31)$$

где x_{VA} и y_V – содержание целевого компонента и примеси в растворителе V , подаваемом на стадию промывки; x_{KA2} и y_{K2} – то же самое в кристаллической фазе, получаемой на стадии промывки K_2 ; x_{MA2} и y_{M2} – тоже самое в маточнике M_2 .

При совместном рассмотрении уравнений (29) и (30) получим следующую зависимость для выхода кристаллической фазы:

$$\beta_{K2} = \frac{K_2}{F_T} = \frac{\beta_{S1}(x_{SA1} - x_{MA2}) - a_V(x_{MA2} - x_{VA})}{x_{KA2} - x_{MA2}}, \quad (32)$$

где $a_V = V/F_T$ – относительный расход растворителя V на стадии промывки.

В уравнение (32) входит неизвестная величина x_{MA2} . При этом x_{MA2} зависит от температуры промывки t_{II} , т.е. в общем случае величину x_{MA2} можно определить, используя диаграмму равновесия фаз.

В частном случае, когда для эвтектикообразующих смесей линии ликвидуса близки к прямым, для аналитического описания зависимости состава маточника от температуры t_{II} можно использовать выражение

$$x_{MA2} = a + b t_{II}. \quad (33)$$

С учетом зависимости (32) уравнение (31) можно представить в виде

$$\beta_{K2} = \frac{\beta_{S1}[x_{SA1} - (a + b t_{II})] - a_V[(a + b t_{II}) - x_{VA}]}{x_{KA2} - (a + b t_{II})}. \quad (34)$$

При этом выход жидкой фазы на стадии промывки $\beta_{M2} = M_2/F_T$ составляет

$$\beta_{M2} = \beta_{S1} + a_V - \beta_{K2}. \quad (35)$$

При совместном рассмотрении уравнений (29) и (31) получается следующая зависимость для расчета содержания примесей в маточнике M_2 :

$$y_{M2} = \frac{\beta_{S1} y_{S1} + a_V y_V - \beta_{K2} y_{K2}}{\beta_{S1} + a_V - \beta_{K2}}. \quad (36)$$

Тепловой баланс стадии промывки описывается уравнением:

$$S_1 c_{S1} t_{\Phi} + V c_V t_V = K_2 c_{K2} t_{\Pi} + M_2 c_{M2} t_{\Pi} + (K_1 - K_2) r_{KP} \quad (37)$$

или

$$\beta_{S1} c_{S1} t_{\Phi} + a_V c_V t_V = \beta_{K2} c_{K2} t_{\Pi} + \beta_{M2} c_{M2} t_{\Pi} + \beta_{K1} r_T - \beta_{K2} r_T. \quad (38)$$

где c_{K2} и c_{S1} – теплоемкости кристаллических фаз K_2 и S_1 ; c_V и c_{M2} – теплоемкости растворителя V и маточника M_2 , r_{KP} – теплота кристаллизации целевого компонента.

С учетом зависимостей (16), (24), (34) и (35) уравнение (38) можно также привести к следующему виду, удобному для определения температуры промывки t_{Π} ,

где

$$\begin{aligned} A &= b(c_P - c_A)(a_V x_V + \beta_{S1} x_{S1}) - \\ &- b(\beta_{S1} + a_V)[x_{KA2}(c_P - c_A) + c_{K2}]; \\ At_{\Pi}^2 + Bt_{\Pi} + C &= 0, \\ B &= b(\beta_{S1} c_{S1} t_{\Phi} + a_V c_V t_V) + \\ &+ a(c_P - c_A)[\beta_{S1} x_{SA1} + a_V x_V - \\ &- x_{KA2}(\beta_{S1} + a_V)] - \\ &- c_P(\beta_{S1} + a_V)(a - x_{KA2}) + \\ &+ r_{EP} b(\beta_{S1} + a_V - \beta_{K1}) + \\ &+ (c_P - c_{K2})[\beta_{S1}(a - x_{SA1}) + \\ &+ a_V(a - x_{VA})], \\ C &= r_P \beta_{S1}(a - x_{SA1}) + r_{EP} a_V(a - x_{VA}) - \\ &- (x_{KA2} - a)(\beta_{S1} c_{S1} t_{\Phi} + a_V c_V t_V - \beta_{K1} r_{EP}). \end{aligned} \quad (39)$$

При решении квадратичного уравнения (39) получается выражение для определения температуры промывки:

$$t_{\Pi} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}. \quad (40)$$

Анализ уравнения (40) показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем.

Зная величину t_{Π} из уравнений (32) и (35) можно определить состав маточника x_{MA2} , его выход β_{M2} , а также выход кристаллической фазы β_{K2} на стадии промывки.

В случае, когда линию ликвидуса не удастся аппроксимировать линейной зависимостью вида (33), задачи по определению выхода кристаллической фазы β_{K2} и температуры промывки t_{Π} может быть решена методом последовательных приближений, с использованием концентраций x_{MA2} , установленных по диаграмме равновесия фаз.

На **стадии сепарации Φ_2** производится разделение суспензии $K_2 + M_2$, полученной

после промывки. Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K_2 + M_2 = S_2 + L_2, \quad (41)$$

$$K_2 x_{KA2} + M_2 x_{MA2} = S_2 x_{SA2} + L_2 x_{LA2}, \quad (42)$$

$$K_2 y_{K2} + M_2 y_{M2} = S_2 y_{S2} + L_2 y_{L2}, \quad (43)$$

где x_{SA2} и y_{S2} – содержание целевого компонента и примеси в очищенном продукте S_2 ; x_{LA2} и y_{L2} – то же самое в отделенном маточнике L_2 .

Если стадия сепарации Φ_2 производится при той же температуре, что и стадия промывки, то можно принять условие $x_{MA2} = x_{LA2}$. При совместном рассмотрении уравнений (41) и (42) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы:

$$\beta_{S2} = \frac{S_2}{F_T} = \beta_{K2} \frac{x_{KA2} - x_{MA2}}{x_{SA2} - x_{MA2}}. \quad (44)$$

Величину x_{SA2} , входящую в уравнение (44) можно определить, используя коэффициент захвата маточника m_2 на данной стадии:

$$x_{SA2} = 1 - m_2(1 - x_{LA2}). \quad (45)$$

С учетом зависимости (45) выражение (44) примет вид

$$\beta_{S2} = \beta_{K2} \frac{1 - x_{LA2}}{(1 - m_2)(1 - x_{LA2})} = \frac{\beta_{K2}}{1 - m_2}. \quad (46)$$

Из выражения (41) можно также определить выход промывного раствора $\beta_{L2} = L_2/F_T$. Он с учетом зависимости (46) составляет

$$\begin{aligned} \beta_{L2} &= \beta_{K2} + \beta_{M2} - \beta_{S2} = \\ &= \beta_{S1} + a_V - \beta_{S2}. \end{aligned} \quad (47)$$

При совместном рассмотрении уравнений (41) и (43) с учетом выражения (46) получается следующая зависимость для расчета остаточного содержания примеси в кристаллическом продукте S_2 :

$$y_{S2} = (1 - m_2)y_{K2} + m_2 y_{M2}. \quad (48)$$

Рассмотрим теперь процесс разделения для **варианта 2**, принципиальная схема которого представлена на рис. 1б. Для расчета стадий растворения Н, промывки Пр и сепарации Φ_1 и Φ_2 в данном случае могут быть использованы те же зависимости, что и для варианта 1.

Уравнения материального баланса стадии кристаллизации для рассматриваемого варианта имеют вид:

$$F + L_2 = K_1 + M_1, \quad (49)$$

$$F x_{FA} + L_2 x_{LA2} = K_1 x_{KA1} + M_1 x_{MA1}, \quad (50)$$

$$F y_F + L_2 y_{L2} = K_1 y_{K1} + M_1 y_{M1}, \quad (51)$$

При совместном рассмотрении уравнений (49) и (50) получается следующая зависимость

для расчета выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\beta_{K1} = \frac{K_1}{F_T} = \frac{(1+a_P)(x_{FA} - x_{MA1}) + \beta_{L2}(x_{LA2} - x_{MA1})}{x_{KA1} - x_{MA1}} \quad (52)$$

При этом содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии описывается уравнением:

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F + L_2} = \frac{\beta_{K1}}{1 + a_P + \beta_{L2}} = \frac{(1+a_P)(x_{FA} - x_{MA1}) + \beta_{L2}(x_{LA2} - x_{MA1})}{(1+a_P + \beta_{L2})(x_{KA1} - x_{MA1})} \quad (53)$$

В варианте 3 промывной раствор L_2 возвращается на стадию растворения. При этом материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F_T + P + L_2 = F, \quad (54)$$

$$F_T x_{TA} + P x_{PA} + L_2 x_{LA2} = F x_{FA}, \quad (55)$$

$$F_T y_T + P y_P + L_2 y_{L2} = F y_F, \quad (56)$$

При совместном рассмотрении уравнений (54) и (55) получается следующая зависимость для расчета основного компонента в получаемом растворе F :

$$x_{FA} = \frac{F_T x_{TA} + P x_{PA} + L_2 x_{LA2}}{F_T + P + L_2} = \frac{x_{TA} + a_P x_{PA} + \beta_{L2}}{1 + a_P + \beta_{L2}}, \quad (57)$$

а при рассмотрении уравнений (54) и (56) можно получить зависимость для расчета содержания примеси в растворе F :

$$y_F = \frac{y_T + a_P y_P + \beta_{L2} y_{L2}}{1 + a_P + \beta_{L2}} \quad (58)$$

При расчете процессов, протекающих на стадии кристаллизации Кр, промывки Пр и сепарации Φ_1 и Φ_2 , в данном варианте разделения можно использовать соответствующие уравнения, полученные для варианта 1 с учетом зависимостей (57) и (58). Такой расчет можно осуществить с использованием метода последовательных приближений.

Используя полученные выше теоретические зависимости, был выполнен анализ влияния различных технологических параметров на процесс перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы с использованием рассмотренных выше вариантов разделения. Этот анализ был выполнен применительно к смеси нитрат натрия – вода, имеющей диаграмму равновесия фаз эвтектического типа. При этом в качестве растворителя на стадии растворения использовали воду, а в качестве промывной жидкости

на стадии промывки использовали воду или этиловый спирт.

На ход рассматриваемого процесса перекристаллизации, как и на обычный процесс кристаллизации [2], сильное влияние оказывает температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_ϕ . Для всех рассматриваемых вариантов с понижением t_ϕ выход кристаллической фазы β_{K1} возрастает. При этом содержание целевого компонента в маточнике снижается, а количество отводимого тепла на стадии кристаллизации q_o возрастает.

Проведенные расчеты показали, что параметры стадии промывки сильно зависят от удельного расхода промывной жидкости a_V и ее температуры t_V . Было установлено, что при относительно низких значениях температуры промывной жидкости t_V с увеличением ее расхода наблюдается снижение температуры получаемой на стадии промывки кристаллической суспензии t_Π ниже температуры охлаждения раствора F на стадии кристаллизации t_ϕ (рис. 2). Это, видимо, связано с тем, что при промывке имеет место частичное растворение кристаллической фазы, которое, как известно, протекает с поглощением тепла. Это особенно проявляется в области малых удельных расходов промывной жидкости a_V и низких температурах t_V .

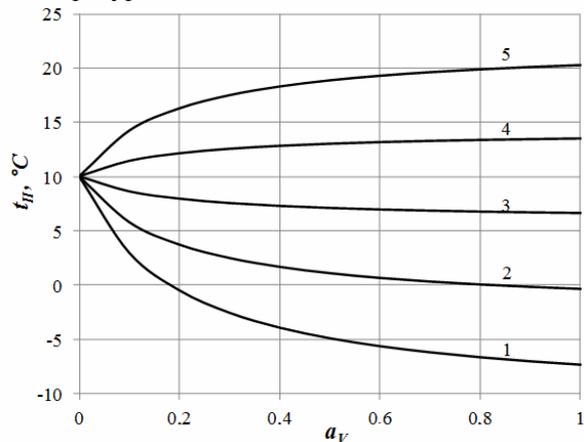


Рис. 2. Зависимость температуры промывки t_Π от относительного расхода промывной жидкости a_V на стадии промывки при различных температурах промывной жидкости t_V (вариант 1, $x_{TA} = 100\%$ NaNO_3 , $y_T = 0\%$ примесей, $t_F = 60^\circ\text{C}$, $t_\phi = 10^\circ\text{C}$, $m = 0.05$):
1 – $t_V = 10^\circ\text{C}$; 2 – $t_V = 20^\circ\text{C}$; 3 – $t_V = 30^\circ\text{C}$;
4 – $t_V = 40^\circ\text{C}$; 5 – $t_V = 50^\circ\text{C}$.

С повышением температуры промывной жидкости t_V влияние ее расхода a_V на температуру t_Π снижается. Очевидно при использовании промывной жидкости с температурой t_V значительно выше температуры кристаллической фазы, поступающей на стадию промывки, $t_{S1} = t_\phi$ поглощение теплоты растворения частично или полностью компенсируется пос-

туплением тепла с промывной жидкостью. При температурах промывной жидкости t_V значительно выше температуры t_Φ температура промывки t_Π с увеличением ее расхода a_V может даже повышаться (см. кривые 4 и 5 на рис. 2).

Характерно, что зависимости содержания основного вещества в получаемой при промывке жидкой фазе (маточнике) x_{M2} от расхода промывной жидкости a_V и ее температуры t_V имеют тот же вид, как $t_\Pi = f(a_V, t_V)$. При этом при относительно низких температурах промывной жидкости t_V с ростом ее расхода a_V величина x_{M2} снижается, а при высоких температурах t_V наблюдается обратная картина. Это связано с изменением температуры t_Π .

Влияние удельного расхода промывной жидкости a_V и ее температуры t_V на выход кристаллической фазы на стадии промывки β_{K2} для всех рассматриваемых вариантов показано на рис. 3. С увеличением величин a_V и t_V выход β_{K2} уменьшается в результате частичного растворения кристаллической фазы, а при определенных значениях a_V и t_V может наблюдаться полное растворение кристаллической фазы. Поэтому производить промывку кристаллов неорганических солей водой при ее значительном расходе a_V и высокой температуре t_V невыгодно из-за значительных потерь целевых компонентов с отводимым на стадии сепарации Φ_2 маточником L_2 . В этом плане более выгодно промывку таких кристаллов проводить с использованием этилового спирта, который практически их не растворяет.

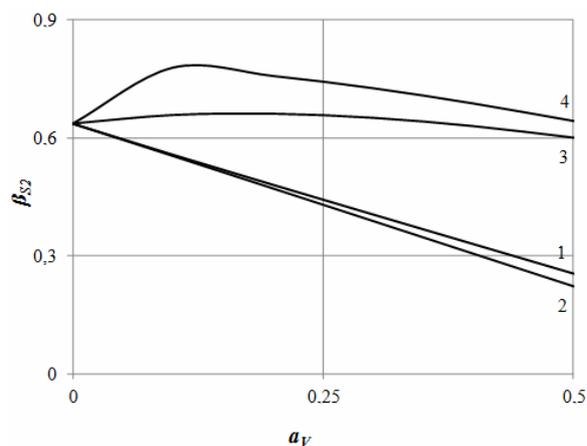


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллической фазы β_{S2} от расхода растворителя a_V ($a_P = 0.5$, $m_1 = m_2 = 0.05$, $t_\Phi = 10^\circ\text{C}$, $t_V = 20^\circ\text{C}$):
1 – перекристаллизация без рециркуляции L_2 ;
2 – процесс с возвратом L_2 на стадию кристаллизации; 3 – процесс с возвратом L_2 на стадию растворения; 4 – процесс с возвратом L_2 на стадию растворения и с уменьшением растворителя P на величину потока L_2 .

Проведенные расчеты показали, что при промывке кристаллов водой возврат маточника

L_2 на стадию кристаллизации (вариант 2) относительно слабо отражается на выходе конечного продукта β_{S2} . Более того, при низком содержании основного вещества в рециркулирующем маточнике $x_{L2} < x_{M1}$, это может привести даже к снижению выхода кристаллической фазы β_{S2} по сравнению с вариантом 1 за счет частичного растворения целевого компонента A в разбавленном маточнике L_2 и увеличения потока маточника L_1 .

При возврате маточника L_2 на стадию растворения (вариант 3) выход очищенного продукта β_{S2} по сравнению с вариантами 1 и 2 довольно существенно возрастает, так как в этом случае снижаются потери целевого компонента NaNO_3 с отводимыми маточниками L_1 и L_2 . Характерно, что при этом зависимость $\beta_{S2} = f(a_V)$ имеет экстремальный характер. Проведенные расчеты показали также, еще большее увеличение выхода очищенного продукта β_{S2} при неизменных параметрах разделения ($t_\Phi = \text{const}$, $a_V = \text{const}$, $t_V = \text{const}$) в случае, когда при возврате маточника L_2 на стадию растворения снижается расход свежего растворителя P на величину рециркулирующего маточника (кривая 4 на рис. 3).

На рис. 4 показаны зависимости концентрации примесей в промытой кристаллической фазе y_{S2} от выхода кристаллической фазы на стадии промывки β_{K2} при различном содержании примеси в исходном продукте y_T . Из представленных данных видно, что с повышением величины β_{K2} концентрация y_{S2} возрастает. Это особенно проявляется в области высоких значений β_{K2} . Очевидно это связано с тем, что при увеличении β_{K2} происходит концентрирование примесей в маточной жидкости, которая на стадии сепарации Φ_2 частично захватывается кристаллической фазой. При повышении концентрации примесей в исходном продукте y_T происходит соответствующее увеличение ее содержания в конечном продукте y_{S2} .

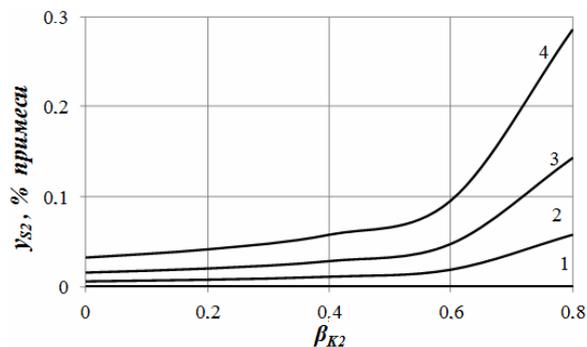


Рис. 4. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте y_{S2} от выхода кристаллической фазы β_{K2} ($a_P = 0.5$, $x_{FA} = 66.7\%$ NaNO_3 , $m_1 = m_2 = 0.05$, $t_\Phi = 10^\circ\text{C}$, $a_V = 0.1$, $t_V = 20^\circ\text{C}$):
1 – $y_T = 0\%$; 2 – $y_T = 2\%$; 3 – $y_T = 5\%$;
4 – $y_T = 10\%$ примесей.

Содержание примесей в промытых кристаллах y_{S2} также существенно зависит от режимов стадии промывки. С увеличением расхода промывной жидкости a_V концентрация y_{S2} закономерно снижается (рис. 5). Примерно такое же влияние на процесс очистки оказывает повышение температуры промывной жидкости t_V .

На эффективность очистки веществ от примесей сильное влияние оказывают способ и параметры стадии сепарации Φ_2 . При этом, чем полнее на данной стадии отделения жидкая фаза от промытых кристаллов, тем ниже остаточное содержание примесей в конечном продукте y_{S2} (см. рис. 5).

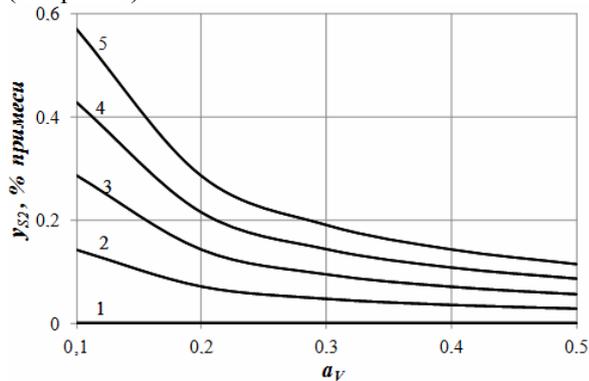


Рис. 5. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте y_{S2} от расхода растворителя a_V ($a_P = 0.5$, $x_{FA} = 66.7\%$ NaNO_3 , $m_1 = m_2 = 0.05$, $\beta_{K2} = 0.8$): 1 – $m = 0$; 2 – $m = 0.05$; 3 – $m = 0.1$; 4 – $m = 0.15$; 5 – $m = 0.2$.

В заключение следует также отметить, что использование стадии промывки позволяет существенно повысить степень очистки веществ от примесей при их перекристаллизации по сравнению с обычным процессом перекристаллизации. При этом целесообразность использования рассматриваемых выше схем перекристаллизации с промывкой кристаллической фазы зависит как от физико-химических свойств очищаемых веществ, так и от свойств используемых растворителей P и V . В случае использования для промывки растворителя V с малой растворимостью очищаемого вещества A (например, этилового спирта) представляется целесообразным применение процесса перекристаллизации с возвратом промывного раствора L_2 на стадию кристаллизации (вариант 2). В этом случае растворитель V , содержащийся в растворе L_2 , будет оказывать высаливающее действие по отношению к компоненту A на стадии кристаллизации. Схему же с возвратом промывного раствора L_2 на стадию растворения (вариант 3) можно использовать в случае, когда на стадии промывки используется тот же растворитель, что и на стадии растворения или же в случае, когда растворитель V относительно хорошо растворяет компонент A .

Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
2. Горштейн Г.И. Циклы однократной кристаллизации // Труды ИРЕА. 1951. Вып. 20. С. 64–77.
3. Горштейн Г.И. Циклы многократной кристаллизации // Труды ИРЕА. 1951. Вып. 20. С. 96–109.
4. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
5. Казеева Н.И., Попов Д.А., Носов Г.А. Перекристаллизация веществ с использованием бинарных растворителей. // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 11. С. 101–105.
6. Носов Г.А., Казеева Н.И., Попов Д.А. Фракционная кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 51–54.