

Оглавление

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	2
1. Равновесие при кристаллизации	4
2. Кинетика кристаллизации	6
3. Устройство и принцип действия кристаллизаторов	8

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизацией называют процесс образования твердой фазы в виде кристаллов из раствора и расплавов, а также из газов и паров. Кристаллизация широко применяется в химической, нефтехимической, металлургической, медицинской, пищевой и других отраслях промышленности для решения следующих задач: выделения кристаллической фазы из растворов и расплавов, разделения смесей при однократной или многократной частичной кристаллизации, глубокой очистки веществ от примесей, выращивания монокристаллов. Получение большого количества кристаллов в промышленном масштабе называют *массовой кристаллизацией*. В результате проведения массовой кристаллизации получают сыпучий продукт - кристаллы различного размера.

Для каждого вещества геометрическая форма кристаллов специфична. Всего известно 32 вида симметрии кристаллов, которые сгруппированы в 7 кристаллографических форм (сингоний) - кубическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную, ромбическую, моноклинную, триклинную.

Процесс кристаллизации происходит только в том случае, когда исходная фаза находится в состоянии *пересыщения* или *переохлаждения*. Пересыщенными называют такие растворы, в которых концентрация растворенного вещества выше его растворимости. Поскольку пересыщенные растворы неустойчивы, то из них выделяется избыточное количество растворенного вещества, т. е. происходит процесс кристаллизации. После прекращения выделения кристаллов раствор становится насыщенным. Такой раствор называют *маточным*, или *маточником*, для отделения которого от твердой фазы используют отстаивание, фильтрование, центрифугирование и др.

Кристаллизация состоит из двух основных стадий - *образования зародышей кристаллов и роста кристаллов*, причем обе эти стадии обычно протекают одновременно. Если скорость образования зародышей кристаллов больше скорости их роста, то получается большое количество мелких кристаллов. Если же скорость появления зародышей кристаллов меньше

скорости их роста, то образуются кристаллы больших размеров, но в меньшем количестве.

Начало образования зародышей кристаллов происходит не во всем объеме раствора или расплава, а в так называемых *центрах кристаллизации*, которыми могут быть, например, различные механические примеси; они могут возникать под влиянием шероховатостей стенок аппарата и других случайных факторов. Для ускорения и равномерного образования зародышей во всем объеме раствора или расплава в аппарат подают *затравку* - мелкие частицы кристаллизующегося вещества, которые и являются зародышами кристаллов. Если нужно получить кристаллы крупных размеров, то число затравочных кристаллов должно быть невелико.

Наибольшее распространение в технике и лабораторной практике получила кристаллизация из растворов и расплавов. Кристаллизация из растворов применяется в основном для очистки и разделения неорганических веществ. При этом процесс протекает при значительно более низких температурах, чем при кристаллизации расплавов тех же веществ. Кристаллизация из растворов является процессом, обратным растворению. Поэтому тепловой эффект кристаллизации равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту растворения. Это означает, что вещества, растворяющиеся с поглощением теплоты, кристаллизуются с выделением теплоты, и наоборот. Иногда эти эффекты из-за побочных явлений (образования кристаллогидратов и др.) не равны.

В промышленности используют два основных метода кристаллизации: *изотермический*, в котором перенасыщение раствора достигается удалением части растворителя путем выпаривания при постоянной концентрации (температура постоянна), и *изогидрический*, при котором перенасыщение раствора достигается охлаждением Раствора при сохранении массы растворителя, на что указывает название этого метода.

Изотермическая кристаллизация используется для растворов, у которых растворимость либо слабо увеличивается с ростом температуры, либо уменьшается. В этом случае охлаждение не позволяет достичь нужной

степени перенасыщения.

Изогидрический метод используется в случае сильного роста растворимости при увеличении температуры. В промышленности также используется комбинация этих методов - *кристаллизация под вакуумом*, при которой одновременно происходят отгонка растворителя и понижение температуры.

Кроме рассмотренных основных методов кристаллизации в промышленности применяют также *высаливание*, при котором в раствор вводят добавки (соли, кислоты и др.), снижающие растворимость кристаллизующегося вещества.

Рассмотренные выше примеры кристаллизации включают лишь физические процессы образования кристаллической фазы. Кристаллизацию с химической реакцией называют *аддуктивной*. При этом в раствор добавляют реагент, образующий с выделяемым веществом комплексное соединение - *аддукт*. Полученное комплексное кристаллическое соединение отделяют от раствора, например фильтрованием, и затем подвергают термическому разложению, при котором целевой продукт отделяется от комплексообразователя.

Кристаллизацию можно проводить периодически или непрерывно. Периодическую кристаллизацию используют обычно в установках малой производительности. В крупнотоннажных производствах, как правило, применяют непрерывную кристаллизацию. ⁴

Процесс кристаллизации в промышленных условиях включает в себя обычно несколько последовательных стадий: подготовку раствора (доведение раствора до состояния пересыщения), собственно кристаллизацию, отделение кристаллов от маточника, промывку кристаллов и их сушку.

1. Равновесие при кристаллизации

Растворимость веществ в жидких растворителях существенно зависит от их химической природы, свойств растворителя, температуры и давления. В качестве растворителей в промышленности наиболее часто используют воду, а

также ряд органических соединений - спирты, углеводороды и др.

Как правило, растворимость большинства веществ с повышением температуры увеличивается. При понижении температуры такие растворы становятся пересыщенными и переходят в состояние неустойчивого равновесия, продолжительность которого определяется степенью отклонения от равновесия, свойствами растворенного вещества и растворителя. Переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается выпадением кристаллов, т. е. возникновением процесса кристаллизации. На величину предельного (максимального) пересыщения оказывают влияние свойства растворенного вещества и растворителя, температура раствора, скорость охлаждения, наличие примесей, механические воздействия и т. д.

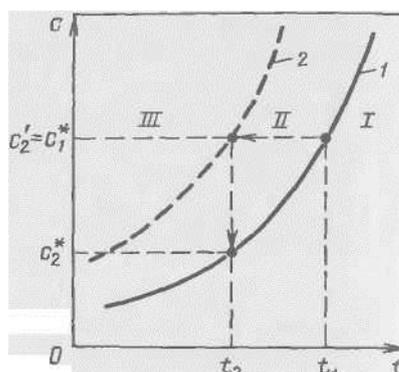


Рис. 23-2. Зависимость равновесной концентрации (1) и пересыщения (2) от температуры: I-III-области соответственно ненасыщенного раствора, метастабильная и лабильная

На рис. 23-2 показана зависимость концентрации, соответствующей условиям растворимости (кривая 1) и пересыщения (кривая 2) данного вещества, от температуры. На этом рисунке можно выделить три области. Область I соответствует состоянию раствора до насыщения (ниже линии насыщения 1); кристаллизации в этой области не происходит. Пунктирная линия 2 делит область пересыщенных растворов на две части — на относительно устойчивую, или *метастабильную*, область II и неустойчивую, или *лабильную*, область III, в которой происходит массовая кристаллизация.

Пересыщенные растворы с концентрациями, соответствующими области III, кристаллизуются очень быстро, почти мгновенно. В метастабильной

области II пересыщенные растворы какое-то время остаются без существенных изменений, происходит только рост кристаллов, уже имеющихся в растворе. Следует отметить, что граница между областями II и III условна и зависит от ряда факторов, отмеченных выше. У растворов с резко возрастающей кривой растворимости при относительно небольшом снижении температуры насыщенного раствора от t_1 до t_2 (см. рис. 23-2) состояние раствора изменяется по линии $c_1^*c_2$ с выделением кристаллов по достижении концентрации c'_2 , вследствие чего концентрация раствора снижается по линии c'_2c^* . Кристаллизацию подобных растворов целесообразно проводить их охлаждением, т. е. изогидрическим методом, что позволит быстро перевести состояние таких растворов от насыщения в благоприятную для кристаллизации метастабильную, а затем - в лабильную области.

Если растворимость кристаллизуемого вещества очень мало зависит от температуры, то проводить процесс кристаллизации такого раствора изогидрическим методом нецелесообразно. В этом случае более рационально осуществлять кристаллизацию путем удаления части растворителя, например выпариванием, т. е. изотермическим методом.

В промежуточном случае, когда растворимость веществ с увеличением температуры растет, но вяло, можно использовать как изогидрический, так и изотермический метод или их сочетание. Наиболее рациональный выбор метода кристаллизации таких растворов может быть сделан только в результате технико-экономического расчета.

2. Кинетика кристаллизации

Кристаллизация идет с достаточной скоростью лишь в пересыщенных растворах. В пересыщенном растворе в первый - *инкубационный период* образуются зародыши кристаллов. Начало и скорость образования зародышей в растворе зависит от степени пересыщения, природы растворенного вещества и растворителя, наличия нерастворимой твердой фазы, действия электрического поля и других факторов.

Причиной возникновения зародышей кристаллов в растворах является флуктуация концентраций, в результате чего образуются «дозародыши» кристаллов, представляющие собой скопления молекул или ионов растворенного вещества. «Дозародыши» могут быстро образовываться под действием теплового движения молекул раствора. В случае столкновения друг с другом такие скопления либо распадаются, либо укрупняются. Когда при укрупнении размер «дозародышей» достигает некоторой критической величины, образуются зародыши кристаллов. Начиная с некоторого критического размера $r_{кр}$, составляющего 0,5 - 5 нм, начинается быстрый рост зародышей и образование большого числа кристаллов различного размера. Чем меньше критический размер кристалла $r_{кр}$, тем больше должна быть степень пересыщения раствора.

Величина c/c^* называется *степенью пересыщения*. На стадии роста кристаллов происходит образование крупных кристаллов за счет массообмена с жидкой фазой. Стадии образования зародышей и роста кристаллов могут проходить быстрее при увеличении степени пересыщения, при более высокой температуре, при интенсивном перемешивании и добавке нерастворимых твердых частиц («затравки»).

Скорость увеличения массы каждого из кристаллов при их росте зависит от интенсивности внешнего массообмена и скорости включения молекул растворенного вещества в кристаллическую решетку.

лярной диффузии и снижения вязкости⁷ среды, иначе говоря при кристаллизации, скорости перемешивания и степени пересыщения уменьшает средний размер образующихся кристаллов, поскольку скорость образования зародышей в этих случаях увеличивается быстрее, чем скорость наращивания массы кристаллов.

Быстрое охлаждение раствора и малая молекулярная масса растворенного вещества также способствуют получению более мелких кристаллов. Чем меньше получаемые кристаллы, тем меньше они содержат примесей. Недостатком мелкокристаллического продукта является трудность его отделения от раствора.

Распределение кристаллов по размерам может быть весьма разнообразным. Кроме упомянутых выше факторов, влияющих на средний размер кристаллов, распределение частиц по размерам зависит от структуры потоков в аппарате (т.е. от распределения частиц по времени пребывания в аппарате), и от того, какая стадия массопереноса определяет скорость процесса кристаллизации.

3. Устройство и принцип действия кристаллизаторов

По условию образования и роста кристаллов кристаллизаторы подразделяют на следующие основные типы: 1) поверхностные, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности; 2) объемные, в которых образование и рост кристаллов происходят во всем объеме аппарата; 3) смешанного типа, в которых образование и рост кристаллов происходят на охлаждаемой поверхности и в объеме аппарата.

Объемные кристаллизаторы, в свою очередь, разделяют на прямоточные (в этих аппаратах раствор и кристаллы движутся прямотоком), емкостные (в этих аппаратах с помощью мешалок происходит полное перемешивание кристаллизующейся системы) и циркуляционные (по гидродинамическому режиму они занимают промежуточное положение между прямоточными и емкостными). Циркуляционные кристаллизаторы вследствие достаточно большой их удельной производительности и высокого качества получаемых в них кристаллов находят широкое распространение в технике.

По типу создания условий пересыщения кристаллизаторы можно подразделить на три группы: 1) изогидрические: 2) вакуумные и 3) испарительные.

Для кристаллизации расплавов применяют также ленточные

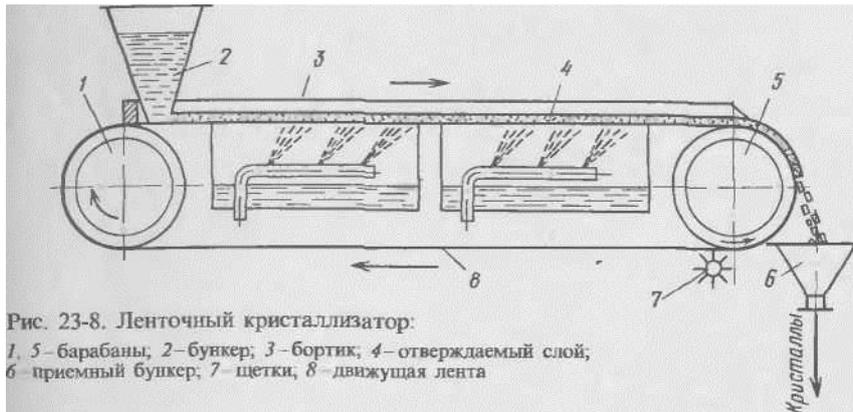


Рис. 23-8. Ленточный кристаллизатор:
1, 5 – барабаны; 2 – бункер; 3 – бортик; 4 – отверждаемый слой;
6 – присыпной бункер; 7 – щетки; 8 – движущая лента

кристаллизаторы (рис. 23-8).

Образование отвержденного слоя 4 происходит на бесконечной ленте 8 при охлаждении расплава снизу через эту ленту (если допустимо непосредственное охлаждение расплава, то целесообразно использовать этот метод охлаждения). Расплав на ленту можно подавать различным способом: сплошным слоем, полосами и т. п. Для очистки ленты от оставшихся на ней кристаллов (после удаления основной массы кристаллов в бункер 6) применяют металлические щетки 7.

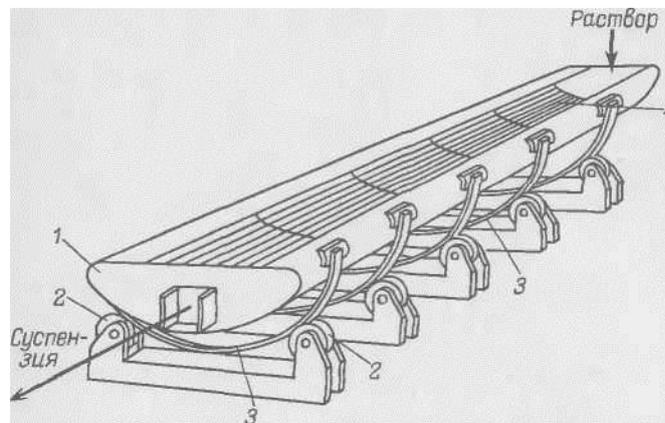


Рис. 23-10. Непрерывно действующий качающийся кристаллизатор с испарительным охлаждением:

1 – корыто; 2 – опорные ролики; 3 – бандаж; 4 – перегородки

К объемным кристаллизаторам с испарительным охлаждением относится непрерывнодействующий качающийся кристаллизатор (рис. 23-10).

Кристаллизатор представляет собой достаточно длинное (10—15 м) открытое корыто 1 на бандажах 3, опирающихся на ролики 2.

Корыто устанавливают с небольшим наклоном вдоль его продольной оси.

С помощью специального привода (на рис. 23-10 привод не показан) корыто медленно качается на опорных роликах. Охлаждение раствора осуществляется за счет теплообмена с окружающей средой. Этот процесс малоинтенсивен. Медленное движение и охлаждение раствора влечет за собой снижение скорости образования зародышей, что приводит к укрупнению образующихся кристаллов (до 10-15 мм). При этом кристаллы обычно имеют правильную форму, поскольку они хорошо омываются раствором. В этих аппаратах возможно скольжение кристаллов, что сопровождается продольным перемешиванием раствора, в результате чего образуется мелкокристаллический продукт. Для устранения этого явления в корыте устанавливают поперечные перегородки 4.

Большим достоинством качающегося кристаллизатора является отсутствие движущихся частей в кристаллизующемся растворе, благодаря чему возможен широкий выбор конструкционных материалов. К его недостаткам следует отнести громоздкость, низкую производительность, возможность создания тяжелых условий труда вследствие испарения раствора в производственном помещении и др.

Поверхностно-объемные кристаллизаторы. К этому типу аппаратов можно отнести барабанные кристаллизаторы с воздушным охлаждением (рис. 23-13).

Корпус кристаллизатора представляет собой слегка наклонный, вращающийся от привода 2 барабан 1 с бандажами 3. Горячий раствор поступает в верхний конец барабана, непрерывно перемешивается и охлаждается воздухом, движущимся противотоком по отношению к движению раствора. Образующиеся на внутренней поверхности кристаллы (инкрустация) не влияют на производительность кристаллизатора, поскольку охлаждение раствора осуществляется при непосредственном его контакте с воздухом. Для устранения инкрустации внутри барабана во всю его длину

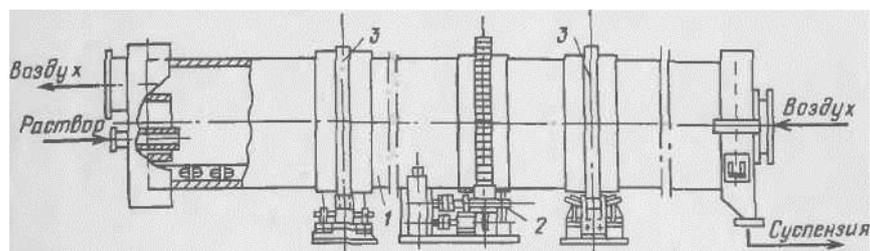


Рис. 23-13. Барабанный кристаллизатор с воздушным испарительным охлаждением:

1 - вращающийся барабан, 2 - привод; 2 - бандажи монтируют подвижные цепи, которые при вращении барабана сбивают инкрустацию, а образующиеся при этом кристаллы смешиваются с основной их массой в барабане.