

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

The image features a solid teal background. In the bottom right corner, there are several white, parallel diagonal lines that create a sense of motion or a modern design element.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДОВОЛЬНО ШИРОКО ИСПОЛЬЗУЕТСЯ В ХИМИЧЕСКОЙ И ДРУГИХ ОТРАСЛЯХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СЛЕДУЮЩИХ ЗАДАЧ:

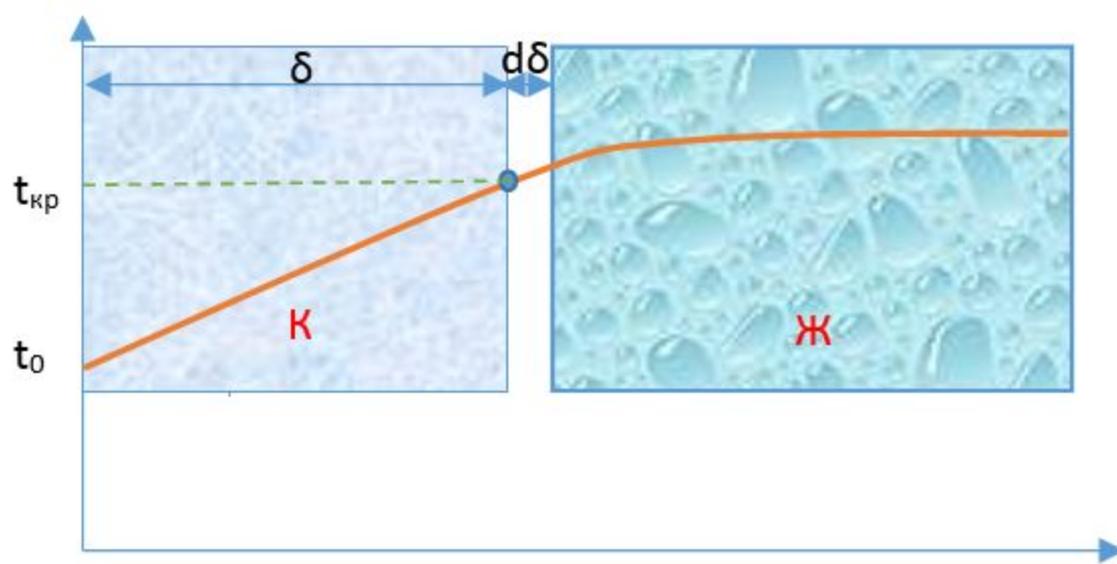
- ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ В ВИДЕ КРИСТАЛЛОВ, ГРАНУЛ И Т.Д.,
- РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ФРАКЦИИ,
- ВЫДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ,
- ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ОТ ПРИМЕСЕЙ,
- КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ,
- ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ОПРЕДЕЛЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ,
- ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ.

## **КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОТЛИЧАЕТСЯ БОЛЬШИМ РАЗНООБРАЗИЕМ МЕТОДОВ, КОТОРЫЕ МОЖНО РАЗДЕЛИТЬ НА:**

- КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ИЗ РАСПЛАВОВ
- КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ИЗ РАСТВОРОВ
- КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ
- КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ
- КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВЕЩЕСТВ.

## **ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОСТОИТ ИЗ ТРЕХ СТАДИЙ:**

- СОЗДАНИЯ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В ИСХОДНОЙ ЖИДКОЙ ИЛИ ПАРОВОЙ ФАЗЕ,
- ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ,
- РОСТА КРИСТАЛЛОВ.



$$\vartheta_L = \frac{\omega}{d\tau} \text{ ИЛИ ИЛИ}$$

$$\vartheta_M = \frac{dM}{d\tau} \text{ И}$$

$$\vartheta_V = \frac{dV_K}{d\tau}$$

$$dQ_{\text{охл}} = dQ_{\text{кр}} + dQ_p + dQ_T \quad (1)$$

$$dQ_{\text{охл}} = \lambda_{\kappa} \frac{\partial t_1}{\partial x} \Big|_0 F d\tau; \quad dQ_{\text{кр}} = r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}} F d\delta; \quad dQ_p = 0; \quad dQ_T = 0.$$

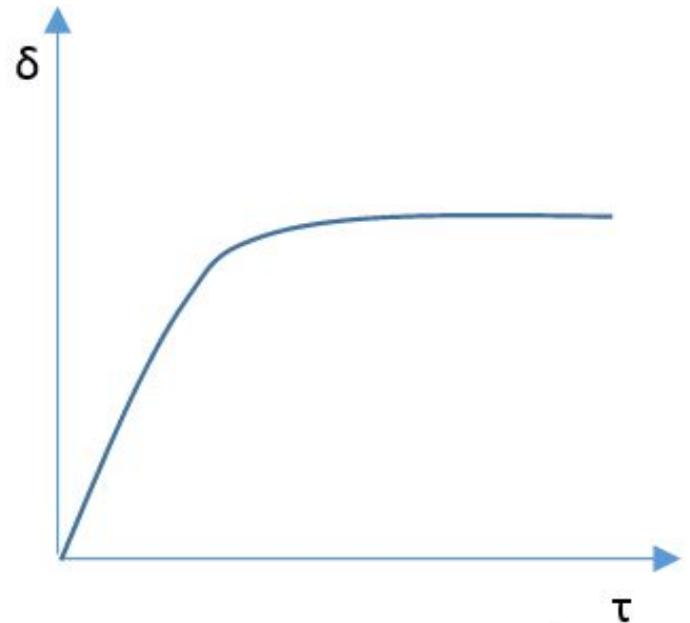
$$\lambda_{\kappa} \frac{\partial t_1}{\partial x} \Big|_0 F d\tau = r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}} F d\delta$$

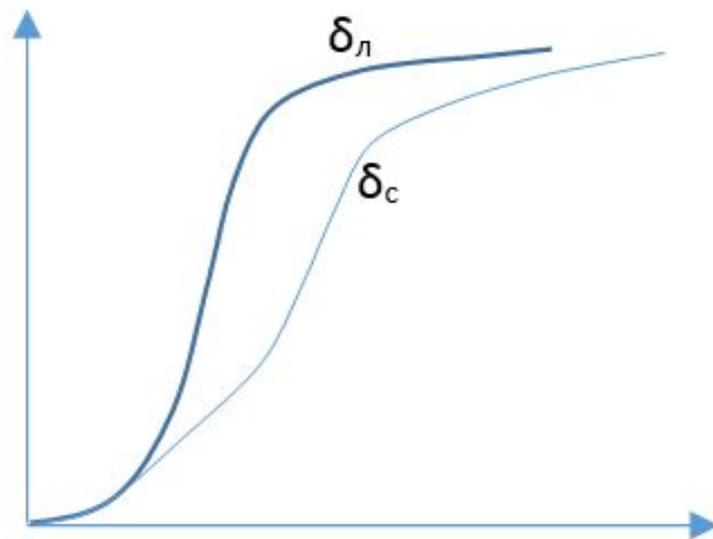
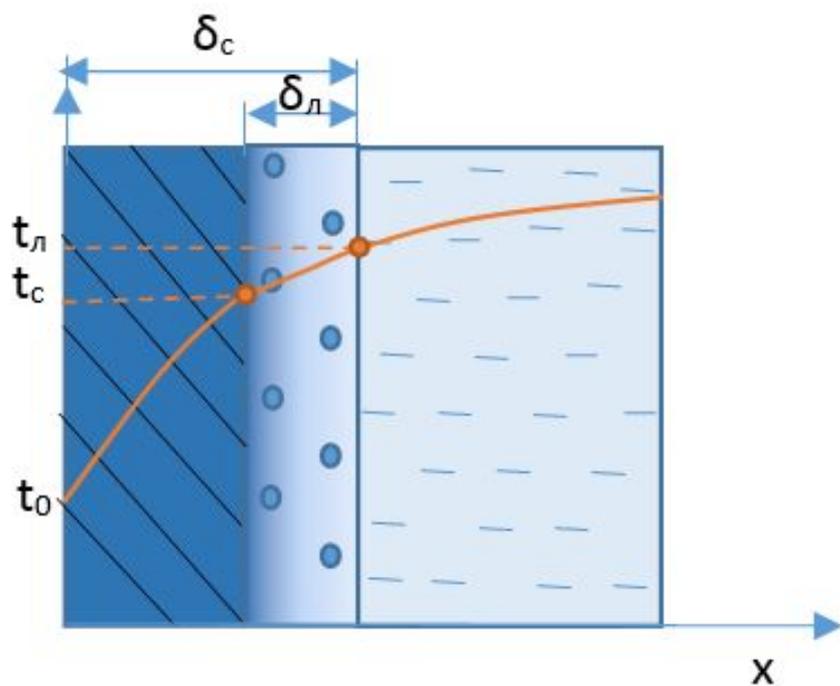
$$t_1 = f(x) = t_0 + \frac{t_{\text{кр}} - t_0}{\delta} x$$

$$\lambda_1 \frac{\partial t_1}{\partial x} \Big|_0 = \frac{t_{\text{кр}} - t_0}{\delta}$$

$$\lambda_1 \frac{t_{\text{кр}} - t_0}{\delta} = r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}} d\delta \rightarrow \frac{\lambda_1 (t_{\text{кр}} - t_0)}{r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}}} \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^{\delta} \delta d\delta$$

$$\frac{\delta^2}{2} = \frac{\lambda_1 (t_{\text{кр}} - t_0)}{r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}}} \tau \rightarrow \delta = \sqrt{\frac{2\lambda_1 (t_{\text{кр}} - t_0) \tau}{r_{\text{кр}} \rho_{\text{кр}}}}$$

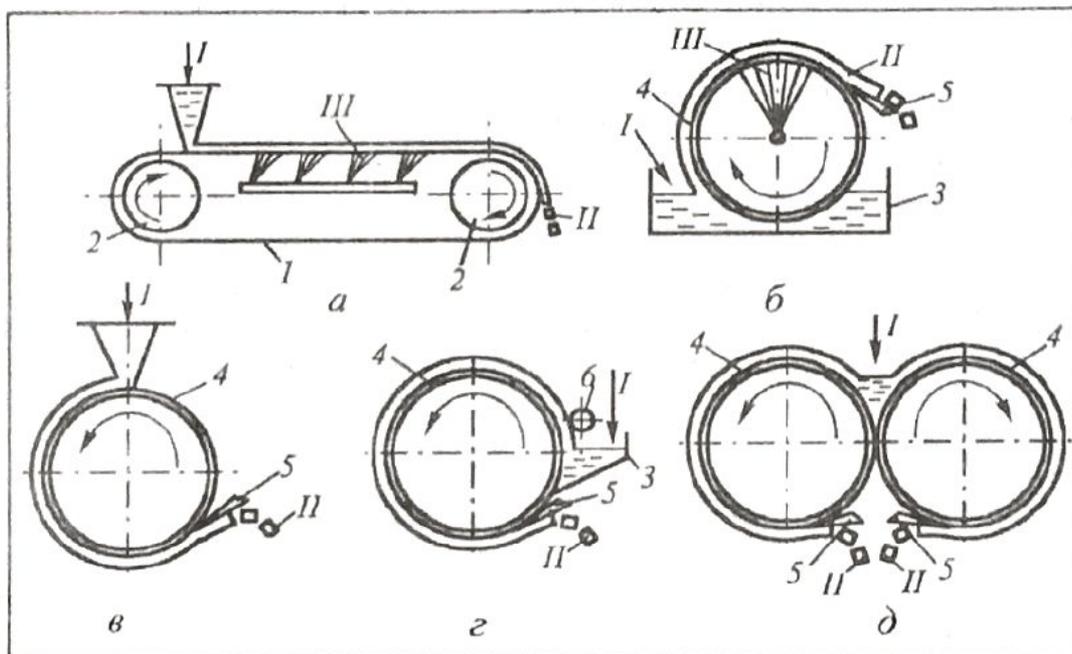
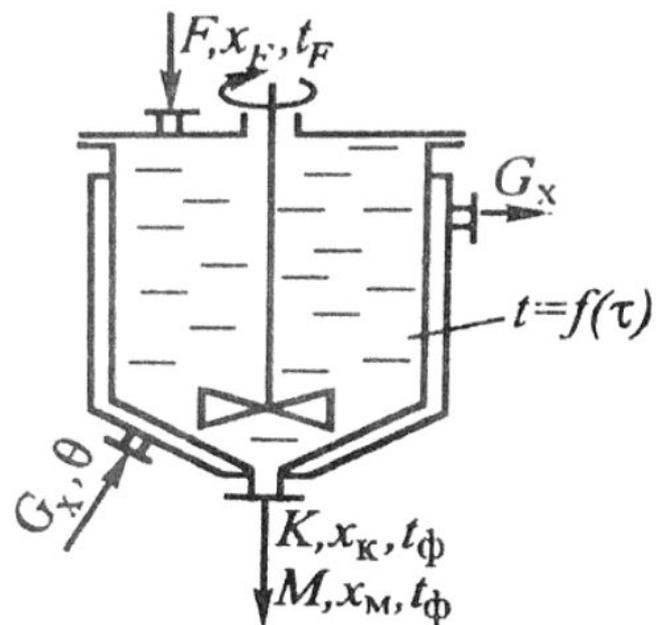




# ОХЛАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

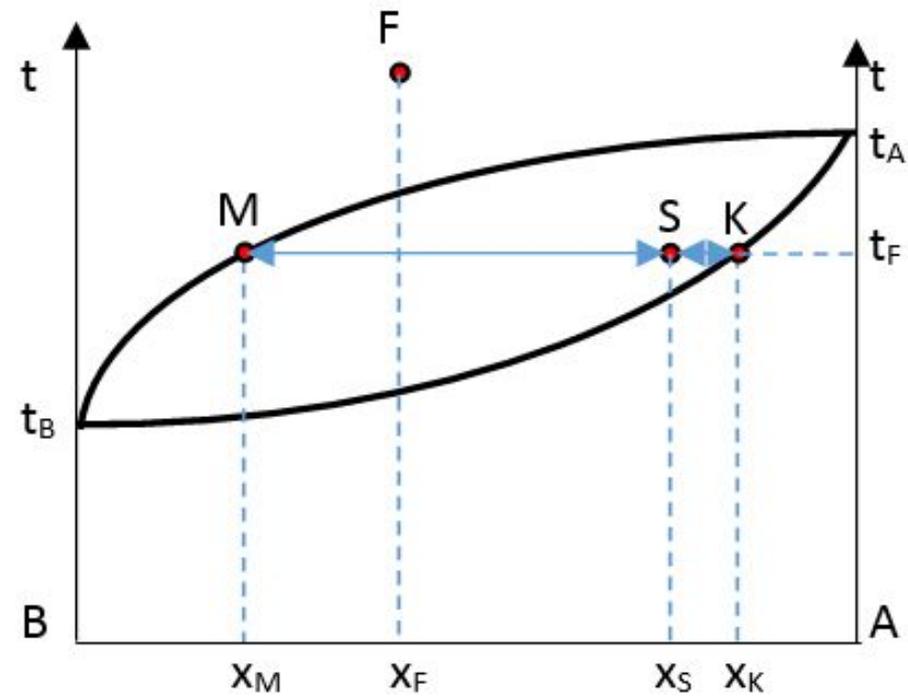
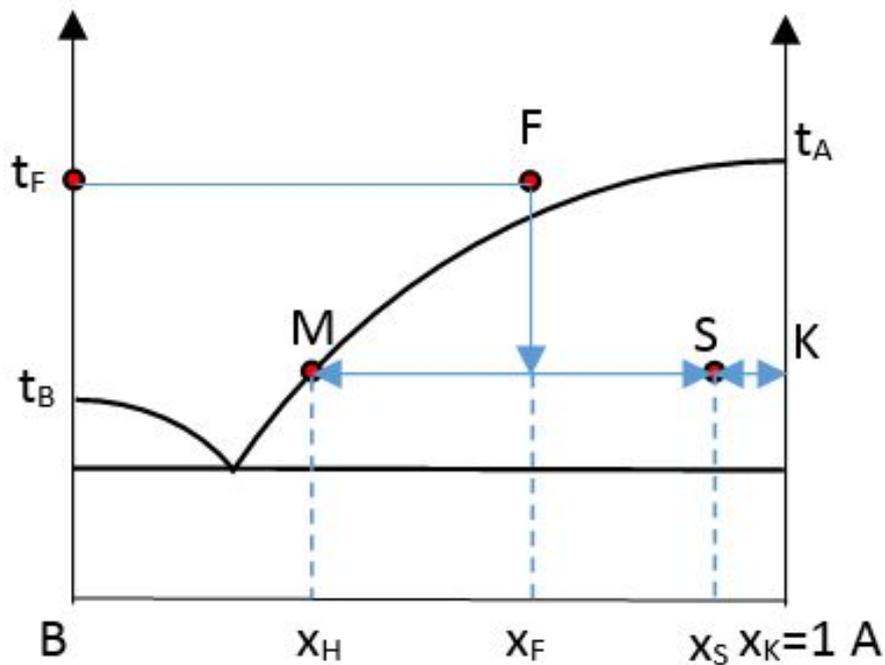
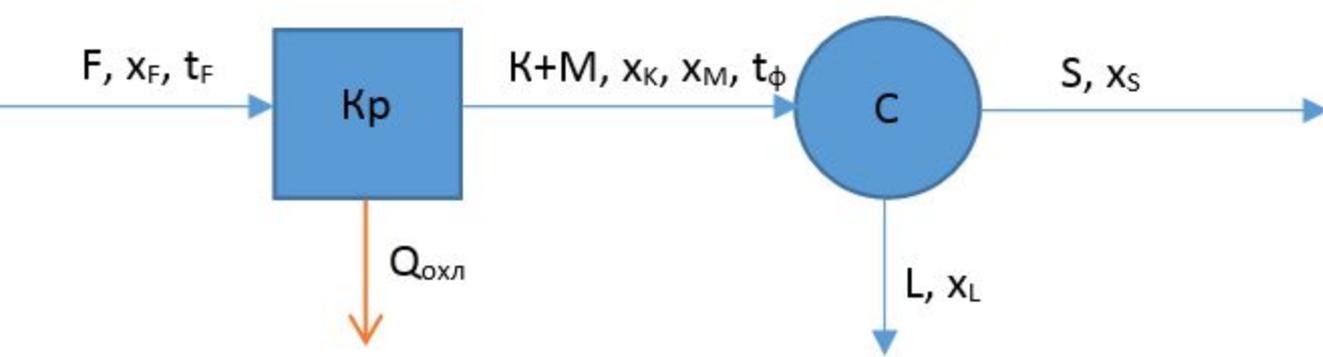


МЕТОДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ  
РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ



Схемы аппаратов для отверждения расплавов в тонком слое:  
 а — ленточный кристаллизатор; б, в, г — барабанные кристаллизаторы с нижним, верхним и боковым питанием соответственно, д — кристаллизатор с двумя барабанами;  
 1 — лента, 2 — приводные барабаны, 3 — ванна для расплава, 4 — охлаждаемый барабан,  
 5 — нож, б — калибрующий ролик;  
 I — исходный расплав, II — отвержденный продукт, III — хладагент

# АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ



# ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Стадия кристаллизации.

$$F=K+M \quad (1)$$

$$Fx_F=Kx_K+Mx_M \quad (2)$$

При совместном рассмотрении 1 и 2 получим:

$$K = F \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M} \quad (3)$$

Относительный выход кристаллической фазы (степень кристалличности суспензии) составляет.

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M} \quad (4)$$

Стадия сепарации.

Здесь следует пояснить что из-за захвата маточника  $K \neq S$  ( $x_S < x_K$ ),  $M \neq L$  ( $x_M \approx x_L$ ). Уравнения материального баланса для всего процесса разделения.

$$F=S+L \quad (5)$$

$$Fx_F=Sx_S+Lx_L \quad (6)$$

$$\varphi_K = \frac{S}{F} = \frac{x_F - x_L}{x_S - x_L} = \frac{x_F - x_M}{x_S - x_M} \quad (7)$$

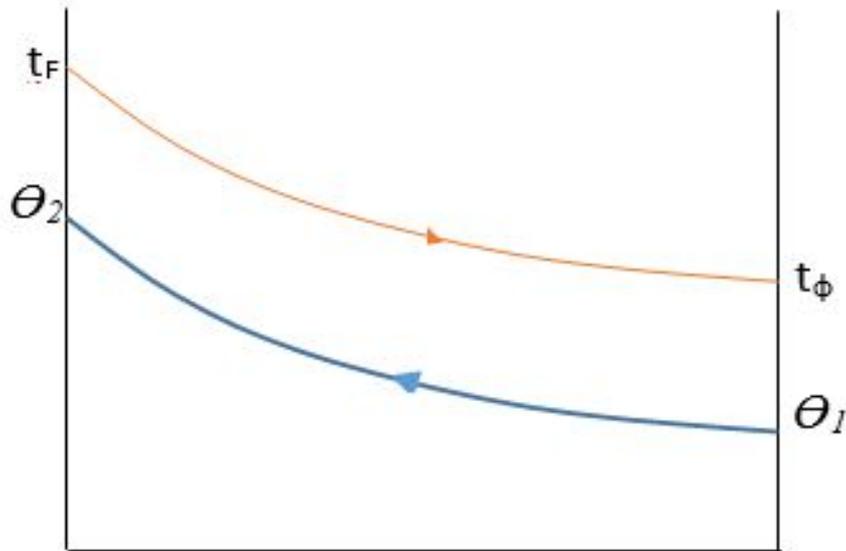
$$E = \frac{x_S - x_M}{x_K - x_M} \rightarrow x_S = x_M - E(x_K - x_M) \quad (8)$$

С учетом (8) выход отдельной кристаллической фазы составляет:

$$\varphi_K = \frac{x_F - x_M}{E(x_K - x_M)} = \frac{\varphi_K}{E} \quad (9)$$

$$L=F-S \quad (10)$$

Тепловой расчет.



$$F_T c_F t_F + K r_{KP} = K c_K t_F + M c_M t_\phi + Q_{\text{ОХЛ}} \quad (11)$$

$$Q_{\text{ОХЛ}} = K(r_{KP} - c_K t_\phi) + F c_F t_F - M c_M t_\phi \quad (12)$$

При использовании жидких хладагентов.

$$Q_{\text{ОХЛ}} = G_x c_x (\theta_2 - \theta_1) \rightarrow G_x = \frac{Q_{\text{ОХЛ}}}{c_x (\theta_2 - \theta_1)} \quad (13)$$

$$Q_{\text{ОХЛ}} = k \Delta_{\text{ср}} f_K \rightarrow f_K = \frac{Q_{\text{ОХЛ}}}{k \Delta_{\text{ср}}}$$

$$\Delta t_{\text{ср}} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}}, \Delta_1 = t_F - \theta_2, \Delta_2 = t_\phi - \theta_1.$$

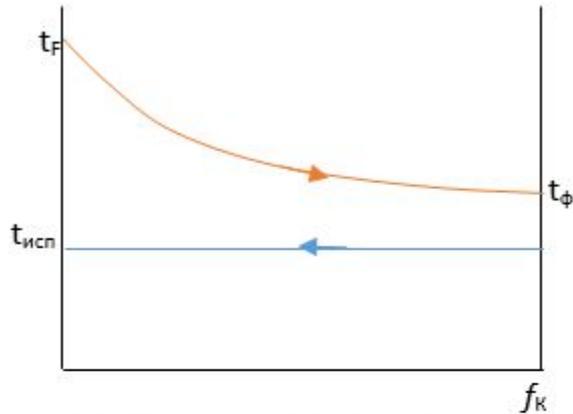
В случае испаряющихся хладагентов.

$$Q_{\text{ОХЛ}} = G_x r_{\text{исп}} \rightarrow G_x = \frac{Q_{\text{ОХЛ}}}{r_{\text{исп}}}$$

$r_{\text{исп}}$  - удельная теплота испарения.

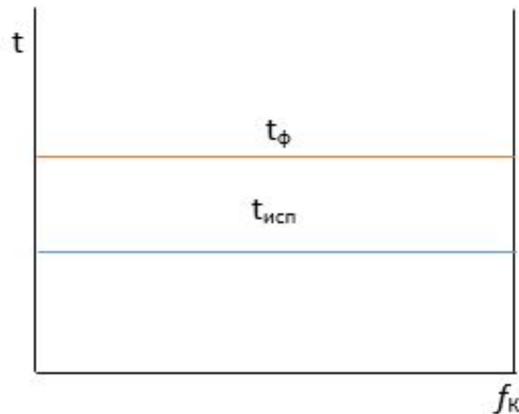
Для шнекового кристаллизатора:

$$\Delta_1 = t_F - t_{\text{исп}}, \Delta_2 = t_\phi - t_{\text{исп}}.$$



Для аппаратов полного перемешивания (емкостные кристаллизаторы).

$$\Delta_1 = t_F - \theta_2, \Delta_2 = t_\phi - \theta_1.$$



## Контактная кристаллизация.

Осуществляется при непосредственном смешении разделяемой смеси с хладагентами в качестве которых могут использоваться:

- охлажденный жидкости, не смешивающиеся с разделяемой смеси.
- газообразные хладагенты.
- испаряющейся хладагенты.

Схема установки с использованием жидкого хладагента.

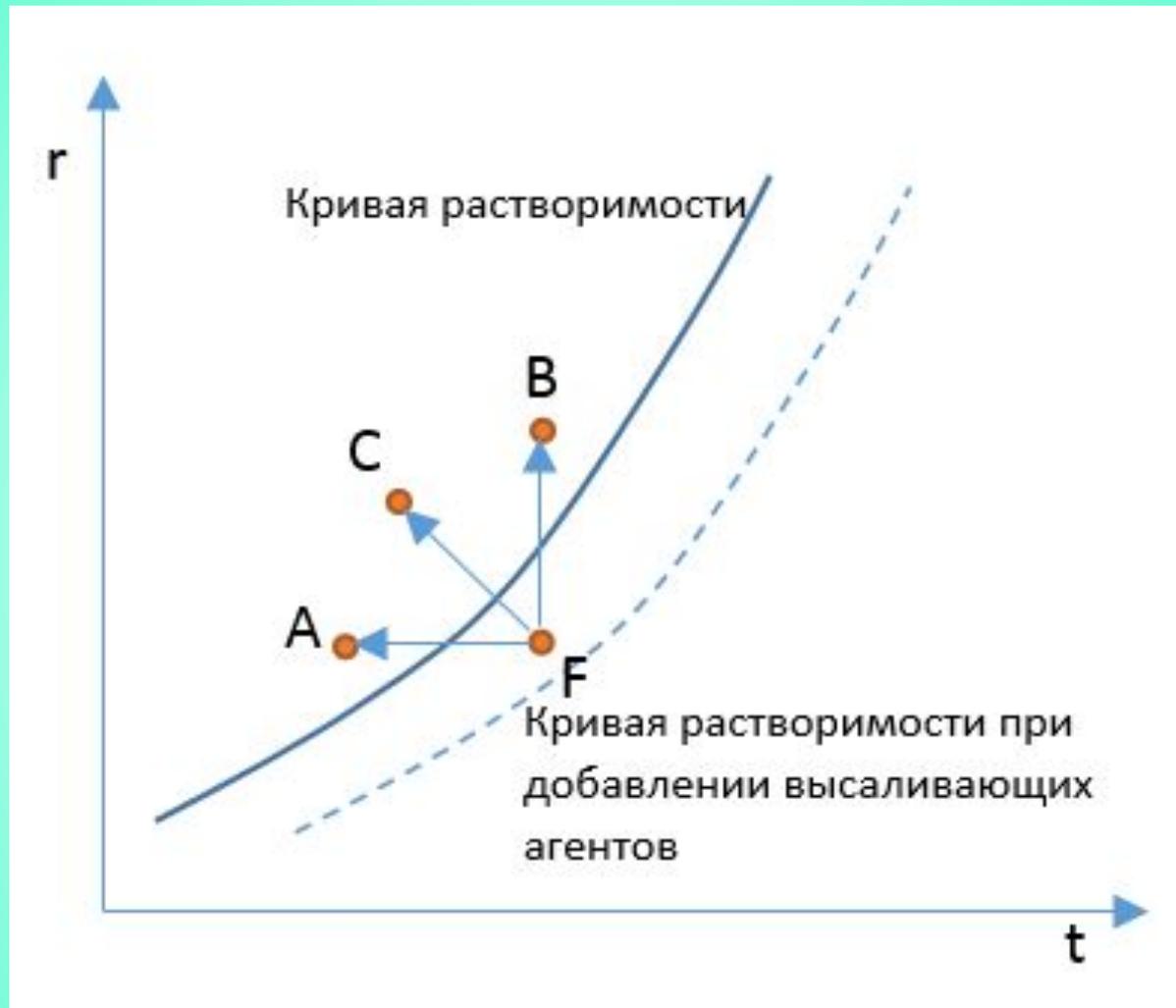
Расчет материальных потоков такой же как в обычном процессе.

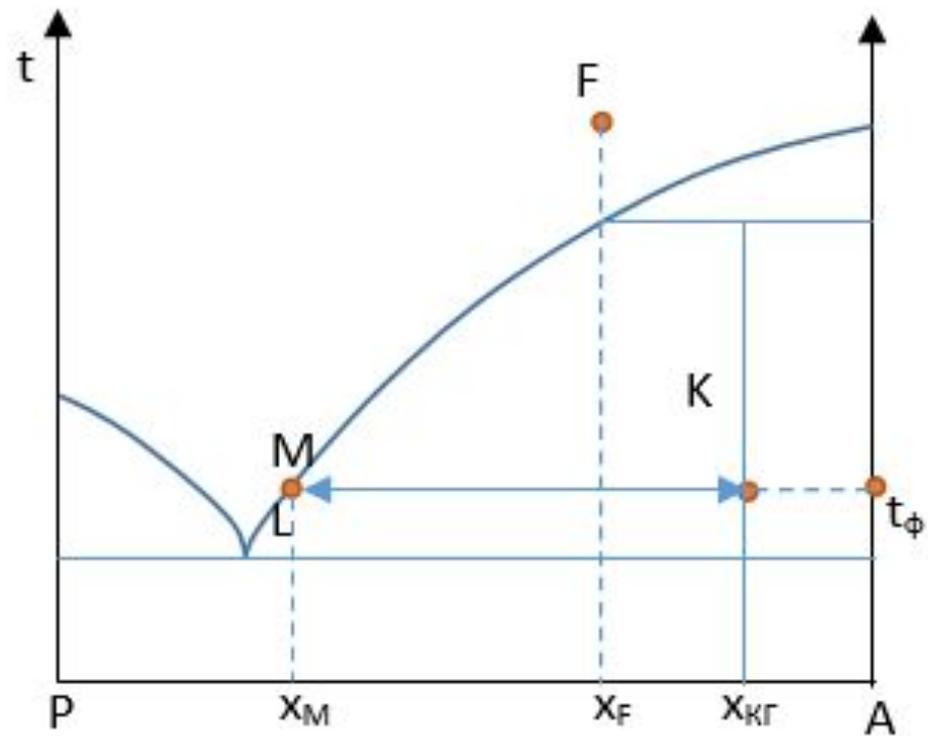
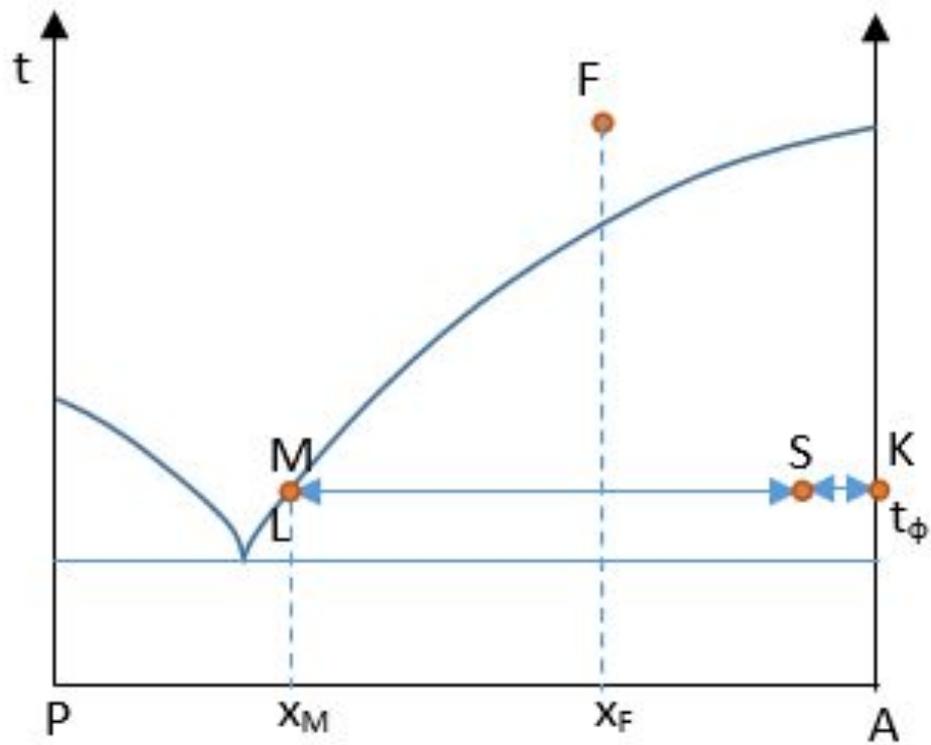
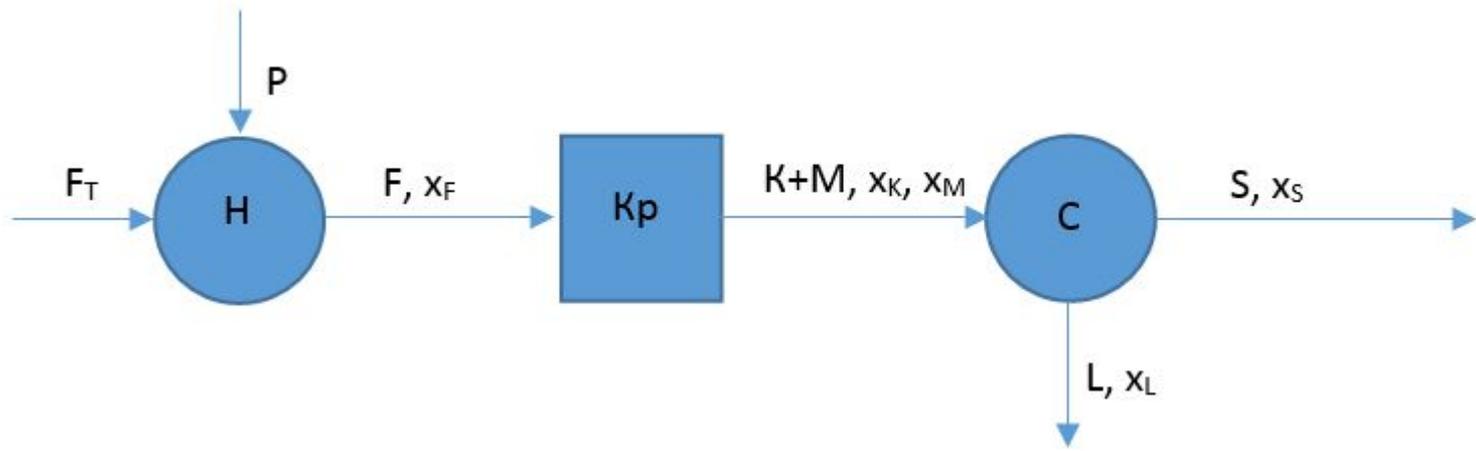
Тепловой расчет.

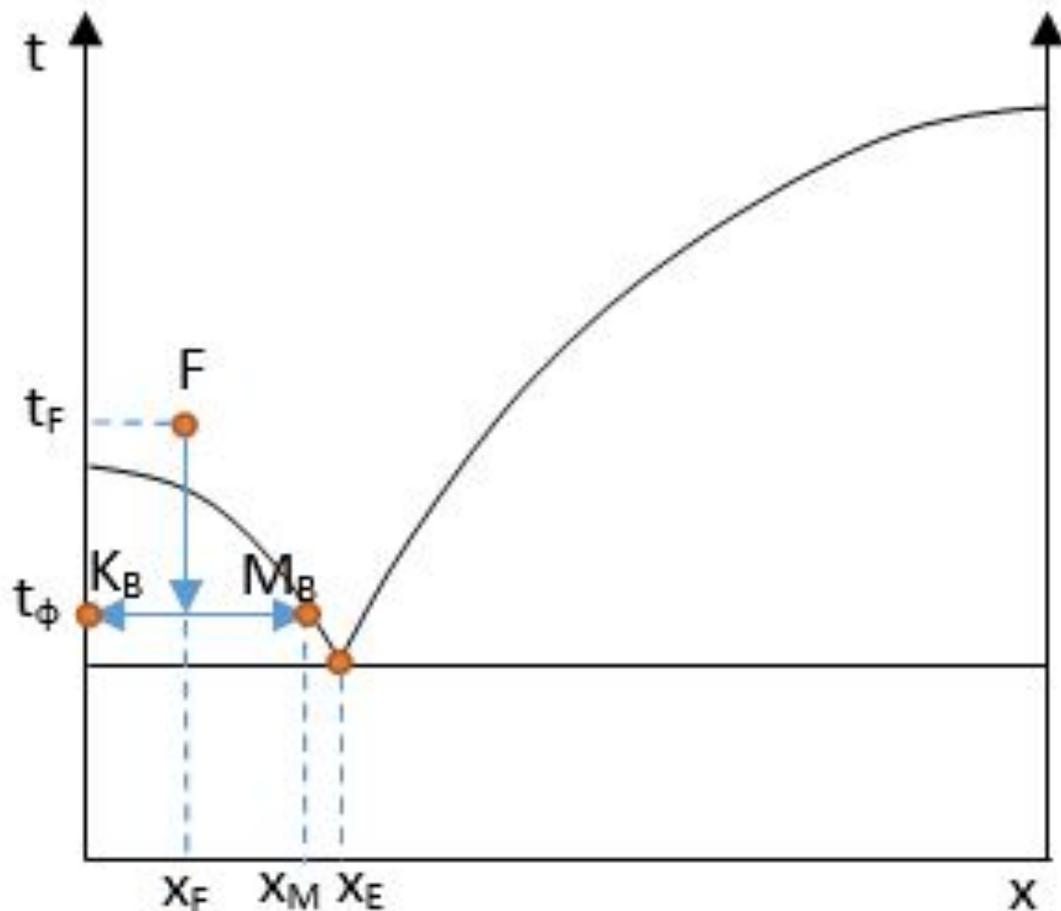
$$F_T c_F t_F + G_x c_x \theta_1 + K r_{KP} = K c_K \theta_2 + M c_M \theta_2 + G_x c_x \theta_2$$

$$G_x = \frac{K(r_{KP} - c_K \theta_2) + (F_T c_F - M c_M) \theta_2}{c_x (\theta_2 - \theta_1)}$$

# Кристаллизация с использованием растворителей.







$$N = \frac{x_M}{x_F}$$

$$N_{max} = \frac{x_E}{x_F}$$

## ВЫМОРАЖИВАНИЕ

Вода-хлорид натрия  $x_E = 24\% NaCl$ ;  $t_E = -23^\circ C$ ,

Вода-сахароза  $x_E = 63\% C$ ;  $t_E = -14^\circ C$ ,

Вода-тилозин  $x_E = 42\% T$ ;  $t_E = -8^\circ C$ ,

# ЗАДАЧА 1.

Уравнение Шредера.

$$\ln x = b - \frac{a}{T}, \text{ где } b = \frac{r_{\text{пл}}}{RT_{\text{пл}}}, a = \frac{r_{\text{пл}}}{R}.$$

$$T = 273 + t_{\text{пл}}, T_{\text{пл}} = 273 + t_{\text{пл}}, R = 8314 \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}} = 8,314 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$

Из справочников находим.

$$\text{Нафталин: } t_{\text{пл}} = 80,3^\circ\text{C}, r_{\text{пл}} = 18800 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}.$$

$$\text{Дифенил: } t_{\text{пл}} = 70,5^\circ\text{C}, r_{\text{пл}} = 19600 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль}}.$$

Произведем первоначально расчет ветви линии ликвидуса для нафталина:

$$b = \frac{18800}{8,314(273 + 80,3)} = 6,4$$

$$a = \frac{18800}{8,314} = 2261$$

$$\frac{a}{T} = b - \ln x \rightarrow T = \frac{a}{b - \ln x} = 273 + t_{\text{пл}} \rightarrow t_{\text{пл}} = \frac{a}{b - \ln x} - 273, \text{ где } x \text{ мольная доля нафталина.}$$

Линия ликвидуса для нафталина:

x	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	
t, °C	80,3	74,6	68,7	61,7	54,2	45,8	36,1	

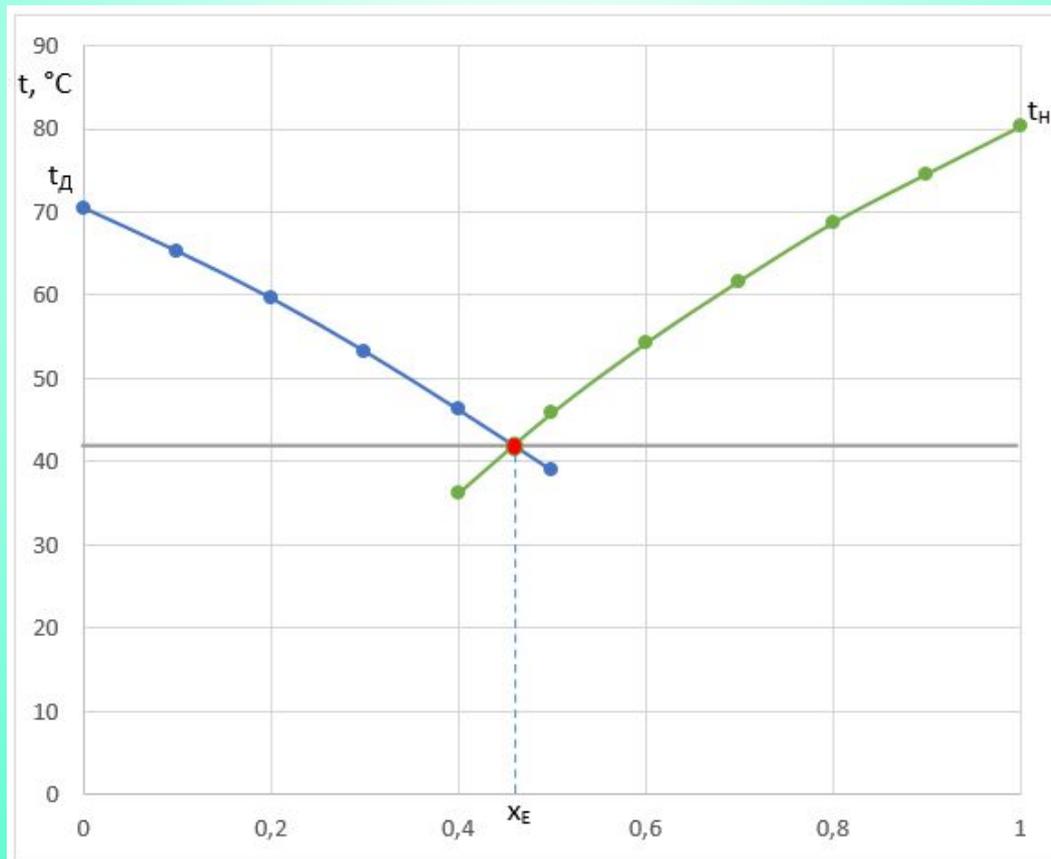
Для дифенила:

$$b = \frac{19600}{8,314(273 + 70,5)} = 6,4$$

$$a = \frac{19600}{8,314} = 2359$$

Здесь  $x$  мольная доля дифенила.

$x$	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
$t, ^\circ\text{C}$	70,5	65,3	59,7	53,3	46,3	39,0



# ЗАДАЧА 2.

Выход кристаллической фазы.

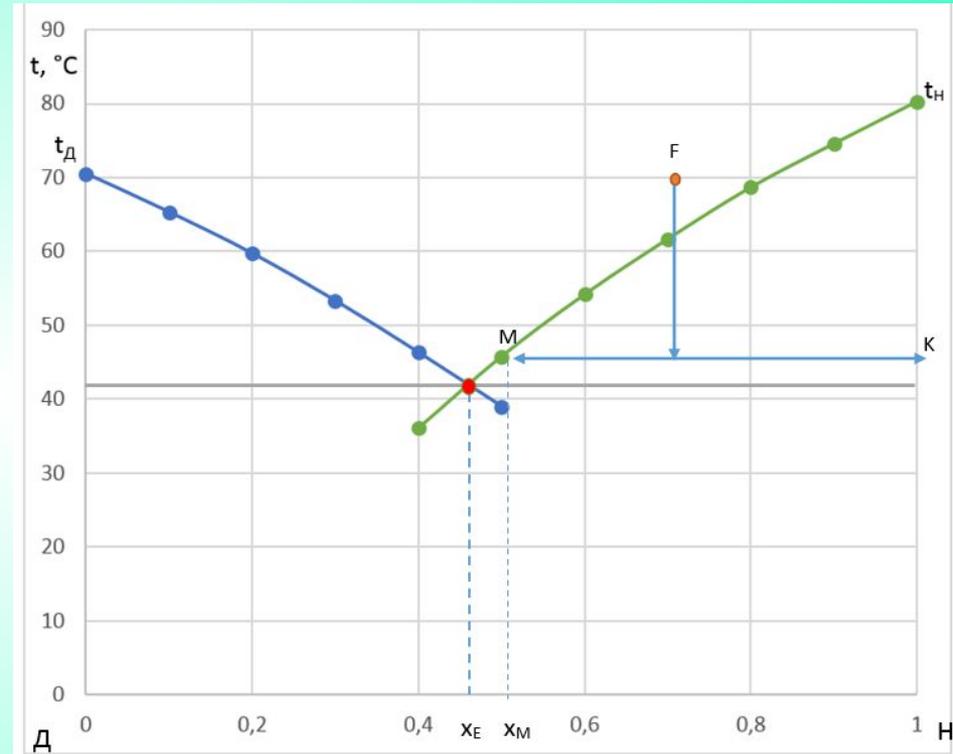
$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M}$$

$$\frac{K}{F} = \frac{0,7 - 0,5}{1,0 - 0,5} = 0,4$$

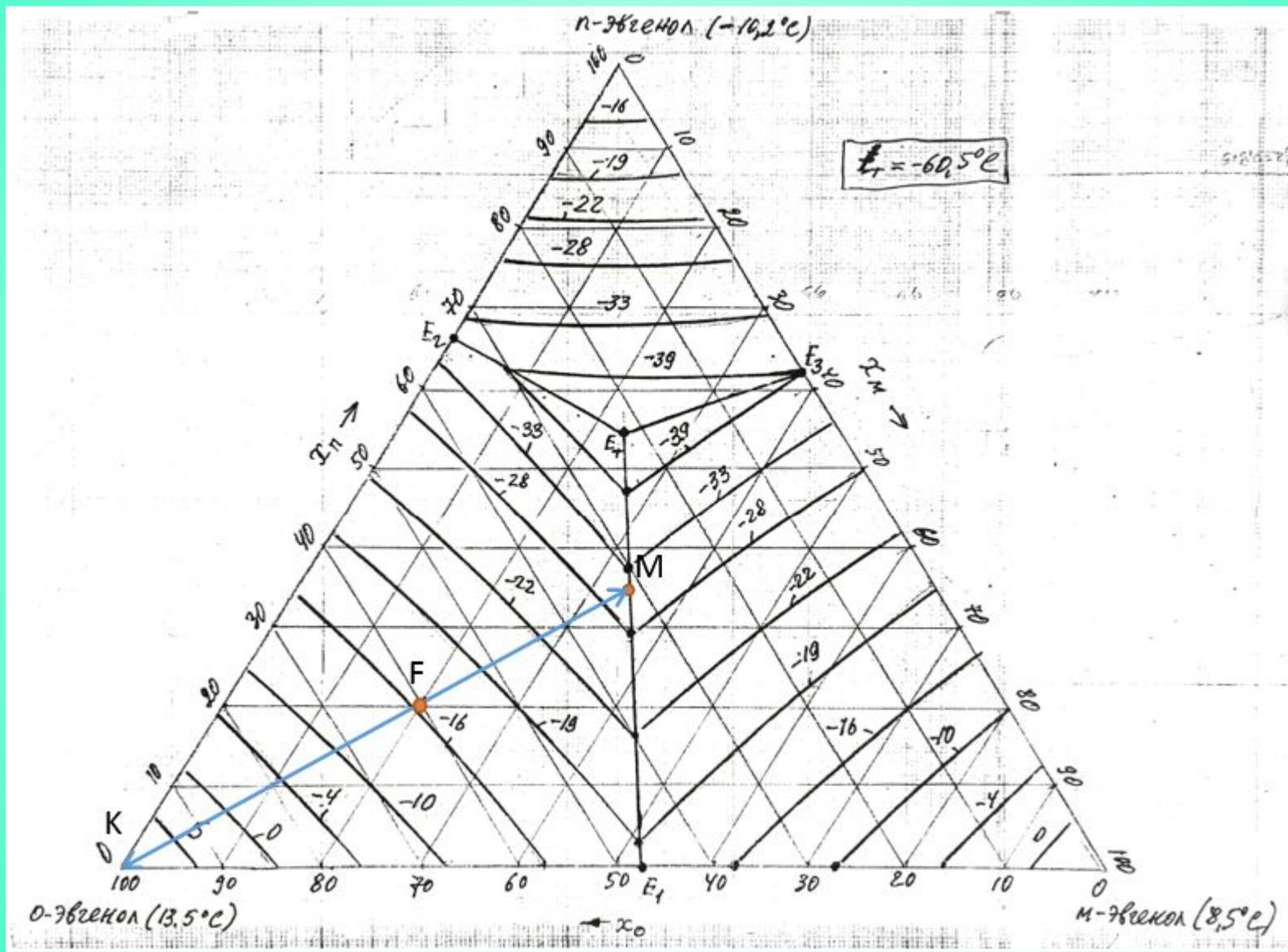
$$K = 1 \cdot 0,4 = 0,4 \text{ кг/с}$$

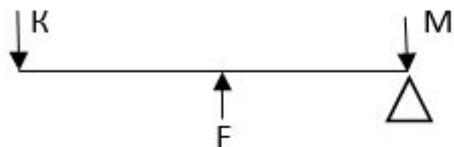
Степень извлечения нафталина.

$$\eta_{\text{из}} = \frac{Kx_K}{Fx_F} = \varphi_K \frac{x_K}{x_F} = 0,4 \frac{1,0}{0,7} = 0,57 = 57\%$$



# ЗАДАЧА 3.





$$K\overline{MK} = F\overline{MF}$$

$$\overline{MF} = 50 \text{ мм}$$

$$\overline{MK} = 118 \text{ мм}$$

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{\overline{MF}}{\overline{MK}} = 0,424$$

$$K = \varphi_K F = 0,424 \cdot 100 = 42,4 \text{ кг}$$

Состав получаемого маточника:

О-эвгенол:  $x_{M,O} = 31,5\%$

П-эвгенол:  $x_{M,\Pi} = 35,5\%$

М-эвгенол:  $x_{M,M} = 33,5\%$

Продукт	Состав фаз		
	О	П	М
Кристаллическая фаза	82	0	18
Маточник	22	55	23

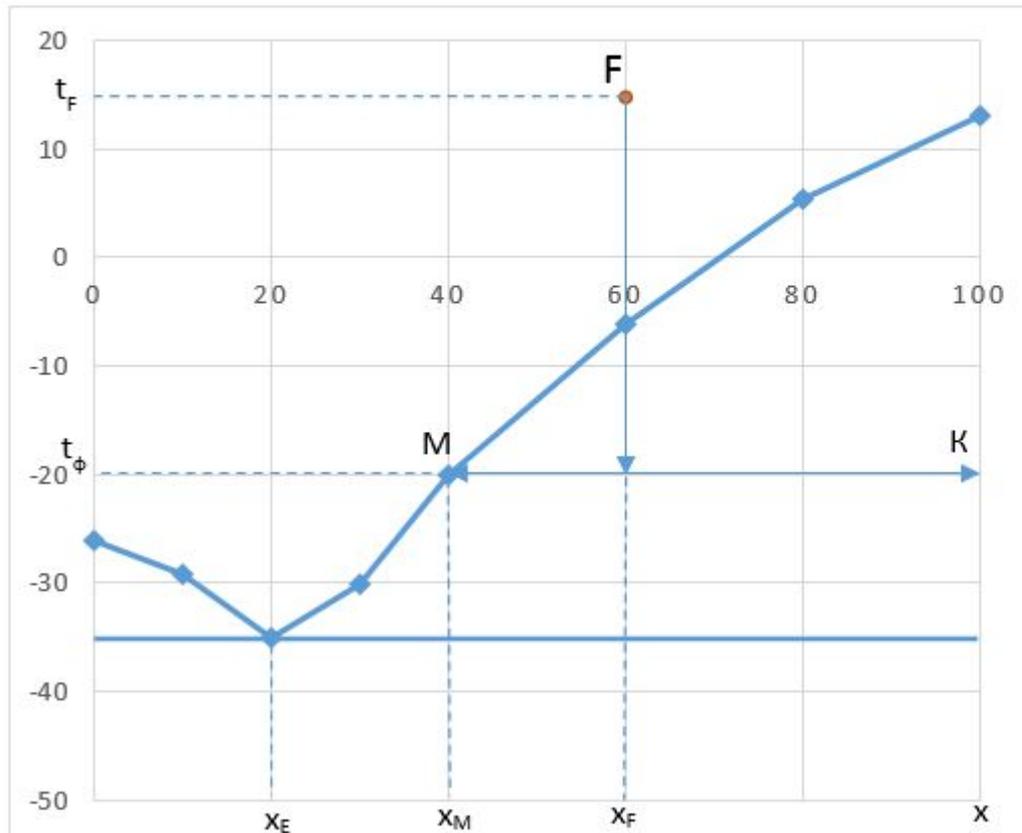
# ЗАДАЧА 4.

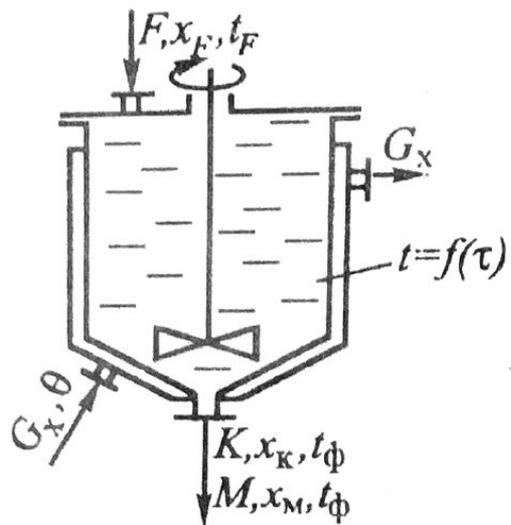
П-ксилол.  $r_{P,H} = 161,3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ ,  $c_{K,\Pi} = 1,51 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{гр}}$ ,  $c_{Ж,\Pi} = 1,63 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{гр}}$ .

О ксилол.  $c_{Ж,О} = 1,72 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{гр}}$ .

Аммиак.  $t_x = 33,4^\circ\text{C}$ ,  $r_x = 1,37 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ .

x	0	10	20	30	40	60	80	100
t, °C	-26,0	-29,2	-35,0	-30,4	-20,0	-6,2	5,3	13





$$K = F \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M}$$

$$x_K = 1$$

$x_M = 40\%$  п – ксилола

$$K = 1 \frac{60 - 40}{100 - 40} = 0,333 \text{ кг/с}$$

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = 0,333$$

$$M = F - K = 1 - 0,333 = 0,667 \text{ кг/с}$$

$$\varphi_S = \frac{S}{F} = \frac{\varphi_K}{E} \quad E = \frac{x_S - x_L}{x_K - x_L}$$

$$E = \frac{1}{1 + A} = \frac{1}{1 + 0,05} = 0,95$$

$$\varphi_S = \frac{0,333}{0,95} = 0,354$$

$$S = F \cdot \varphi_S = 1 \cdot 0,354 = 0,646 \text{ кг/с}$$

$$x_S = x_L + E(x_K - x_L) = 0,4 + 0,95(1 - 0,4) = 0,98 = 98\% \text{ п}$$

$$Q_H = K(r_P - c_{Kt_\phi}) + F c_F t_F - M c_M t_\phi$$

$$c_F = c_{\text{ж.п}} x_F + c_{\text{ж.о}} (1 - x_F) = 1,63 \cdot 0,6 + 1,72(1 - 0,6) = 1,67 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{гр}}$$

$$c_M = c_{\text{ж.п}} x_M + c_{\text{ж.о}} (1 - x_M) = 1,63 \cdot 0,4 + 1,72 \cdot (1 - 0,4) = 1,68 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{гр}}$$

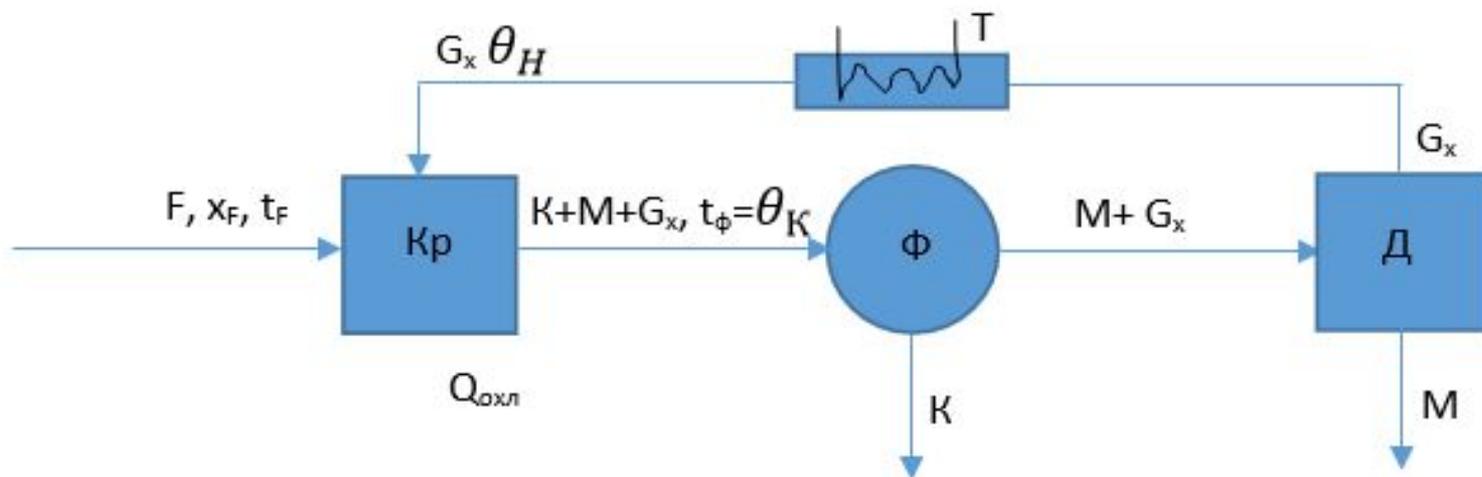
$$Q_H = 0,333(161,3 - 1,51 \cdot 20) + 1 \cdot 1,67 \cdot 15 - 0,667 \cdot 1,68 \cdot (-20) = 111,3 \text{ кВт.}$$

$$G_x = \frac{Q_o}{r_x} = \frac{111,3}{1,37 \cdot 10^3} = 0,081 \frac{\text{кг}}{\text{с}} = 292 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$$

$$f_K = \frac{Q_o}{k\Delta t}, \quad \Delta t = t_\phi - t_\lambda = -20 - (-33,4) = 13,4^\circ\text{C}$$

$$f_K = \frac{111,3 \cdot 10^3}{250 \cdot 13,4} = 33,2 \text{ м}^2$$

# ЗАДАЧА 5



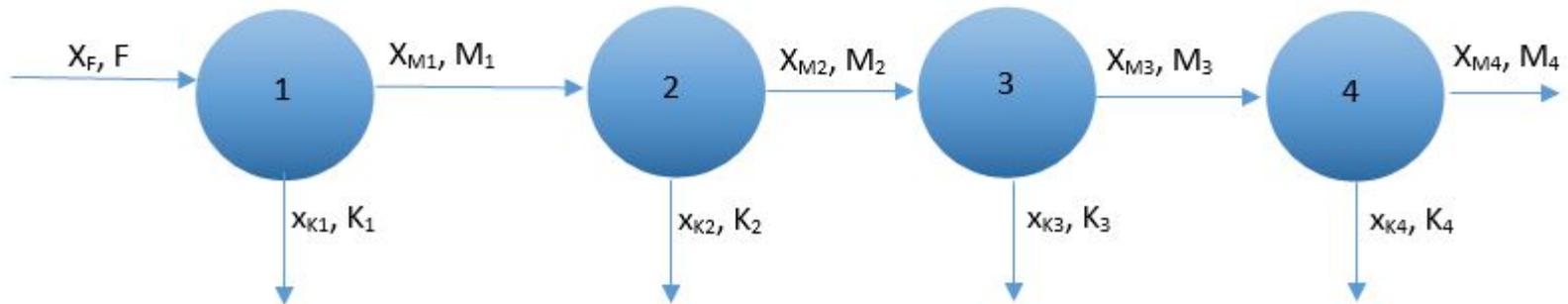
$$G_x = \frac{Q_o}{c_x(\theta_K - \theta_H)} = \frac{111,3}{2,4 \cdot (-20 + 30)} = 4,65 \frac{\text{кг}}{\text{с}}$$

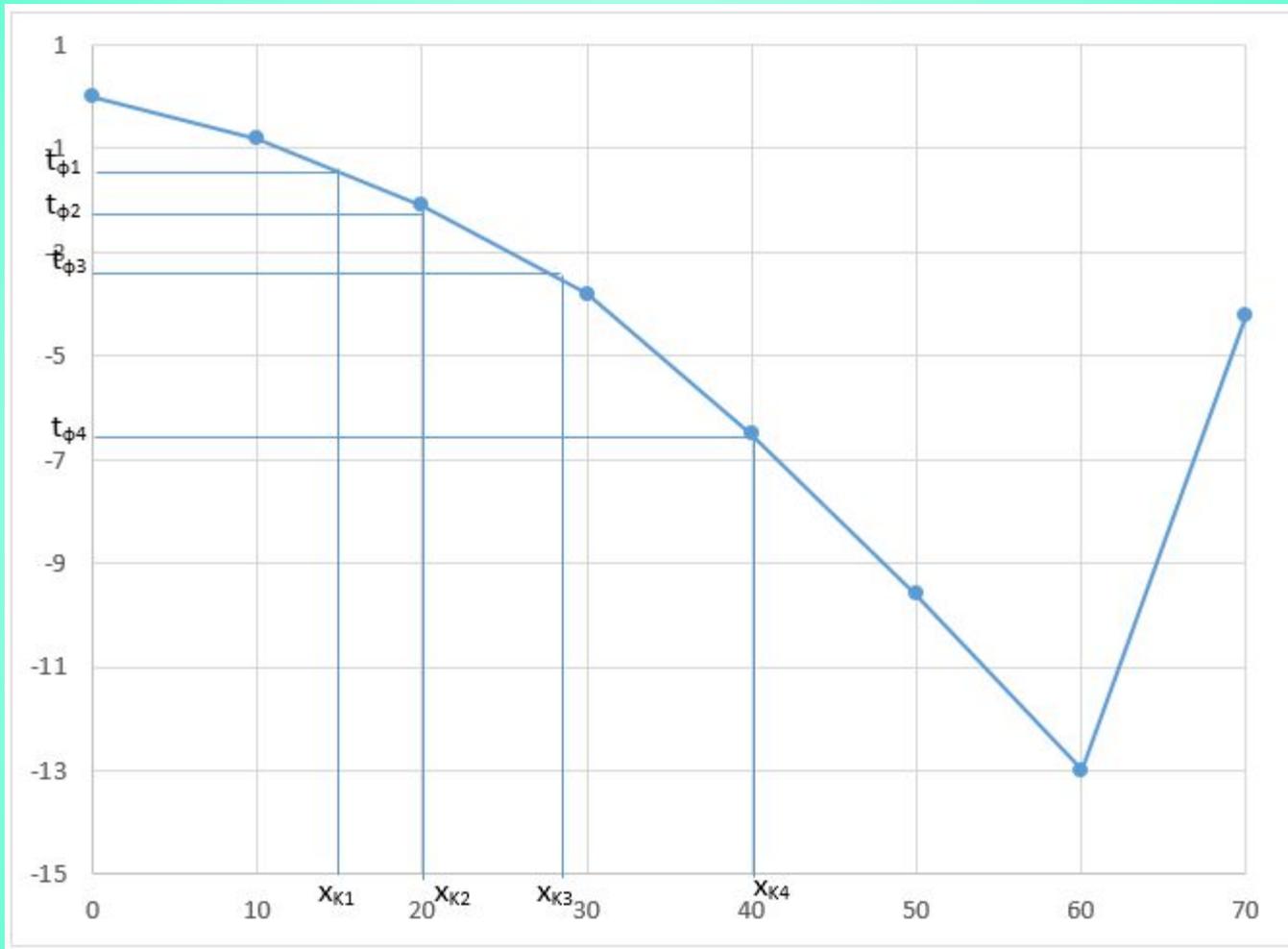
$$\theta_K = t_\phi = -20^\circ\text{C}.$$

# ЗАДАЧА 6.

$x, \% C$	0	10	20	30	40	50	60	70
$t, ^\circ C$	0	-0,8	-2,1	-3,8	-6,5	-9,6	-13,0	-4,2

Схема процесса разделения.





При решении задачи примем, что на стадиях разделения достигается полное равновесие фаз и маточник полностью отделяется от кристаллов. Тогда  $x_{K1} = x_{K2} = x_{K3} = x_{K4} = 0\% c$ .

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M} \rightarrow \varphi_K = 1 - \frac{x_F}{x_M}$$

1 стадия.

$$x_M = \frac{x_F}{1 - \varphi_K} = \frac{10}{1 - 0,3} = 14,29\%$$

$$K_1 = F\varphi_K = 1000 \cdot 0,3 = 300 \text{ кг}$$

$$M_1 = F - K_1 = 1000 - 300 = 700 \text{ кг}$$

Степень концентрирования на первой стадии.

$$N_{K1} = \frac{x_{M1}}{x_F} = \frac{14,29}{10} = 1,429$$

2 стадия.

$$x_{M2} = \frac{x_{M1}}{1 - \varphi_K} = \frac{14,29}{1 - 0,3} = 20,41\%$$

$$K_2 = M_1 \varphi_K = 700 \cdot 0,3 = 210 \text{ кг}$$

$$M_2 = M_1 - K_1 = 700 - 210 = 490 \text{ кг}$$

Проведем аналогичные расчеты для стадии 3 и 4. Полученные данные представим в виде таблицы.

Стадия	$x_M, \% \text{ C}$	K, кг	M, кг	$t_\phi, ^\circ\text{C}$	$N_K$
1	14,29	300	700	-1,4	1,429
2	20,41	210	490	-2,2	2,041
3	29,15	147	343	-3,2	2,915
4	41,65	103	240	-6,8	4,165

$$K_\Sigma = 760 \text{ кг льда}$$

$$M_4 = F - K_\Sigma = 240 \text{ кг сиропа}$$

$$N_{K4} = \frac{x_{M4}}{x_F} = 4,165 \text{ общая степень концентрирования.}$$