

Кристаллизация — это процесс выделения твёрдой фазы в виде кристаллов из растворов или расплавов, протекающий без каких-либо химических реакций.



Способы кристаллизации

Для осуществления кристаллизации в растворе необходимо создать пересыщение.

По способам его создания различают два метода :



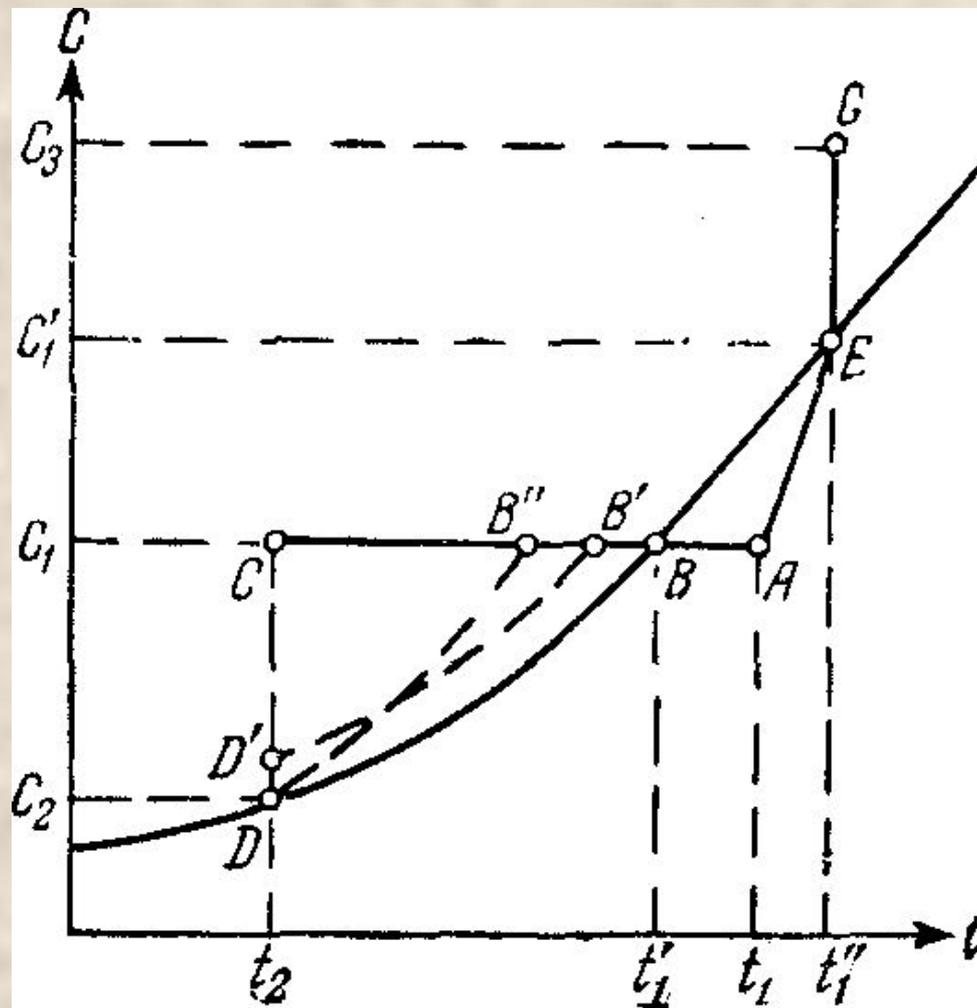
**изогидрическая
(политермическая)
кристаллизация**
охлаждение горячих
насыщенных растворов

**изотермическая
кристаллизация**
удаление части
растворителя путем
выпаривания

Политермическая кристаллизация

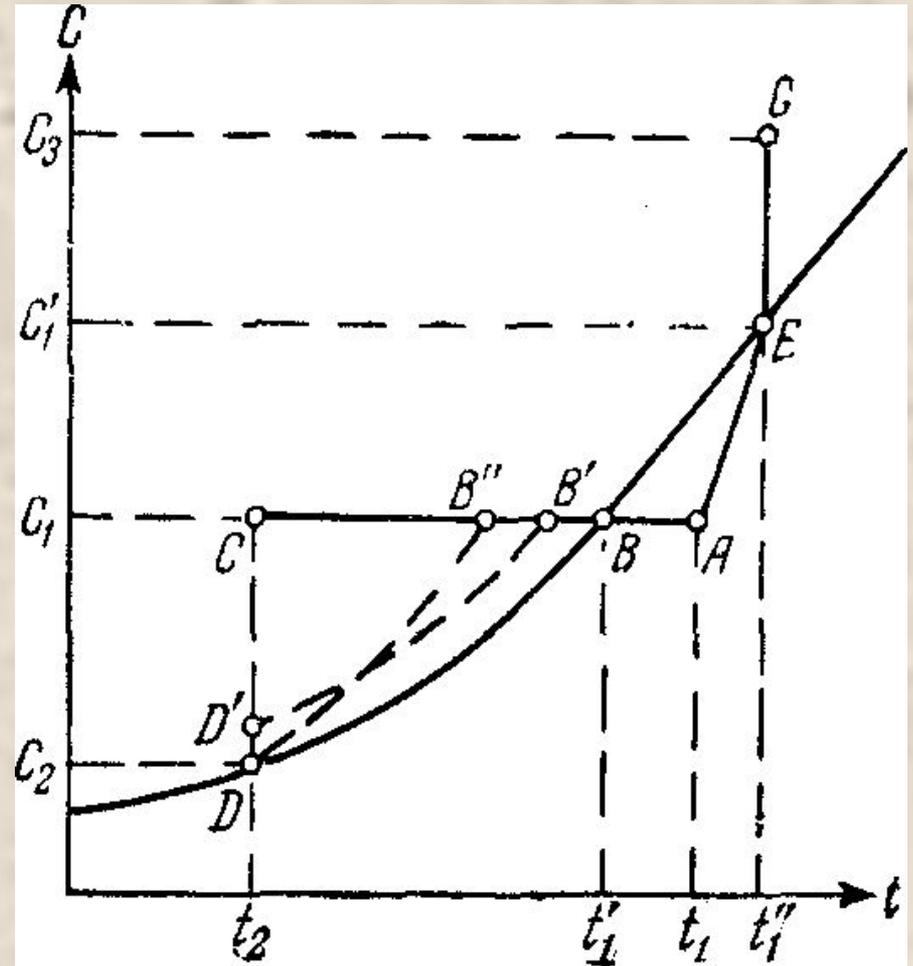
Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры. Поэтому при охлаждении горячих растворов возникает пересыщение, обуславливающее выделение кристаллов.

Охлаждаем с t_1 до t_2 , процесс кристаллизации изобразится линией CD , или ABD , или $AB'D'D$ или $AB''D$.



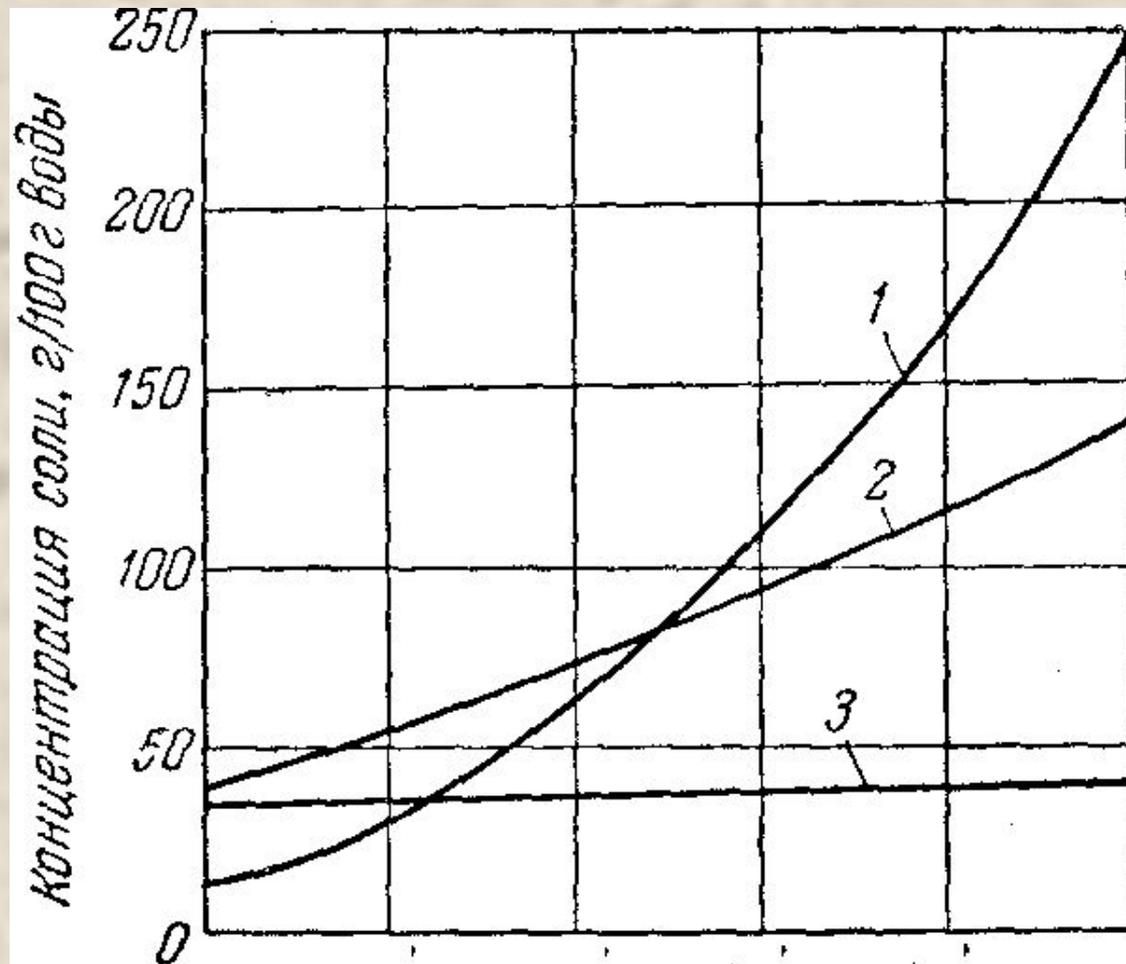
Изотермическая кристаллизация

Перевод исходного раствора из точки A в пересыщенное состояние можно осуществить и за счет удаления растворителя при выпаривании раствора (линия AE), которое происходит при постоянной температуре его кипения.

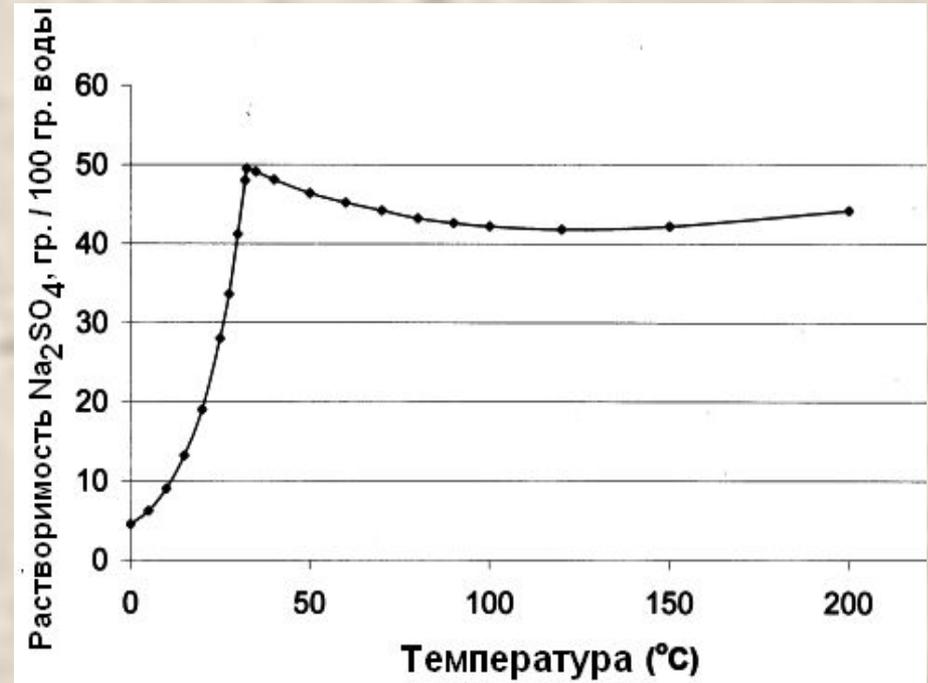


Кривые растворимости в воде KNO_3 (1), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (2) и NaCl (3).

Выбор метода кристаллизации зависит от характера изменения растворимости вещества при различной температуре.



Изотермическая кристаллизация применяется также для солей с обратной растворимостью, например для Na_2SO_4 , растворимость которого, начиная с $32,4^\circ\text{C}$, уменьшается с повышением температуры.



Для кристаллизации солей с резко выраженной обратной растворимостью иногда используют просто нагревание раствора до высоких температур. Так, например, получают безводный кристаллический сульфит натрия Na_2SO_3 и сульфат марганца MnSO_4 .

Кристаллизация высаливанием

При добавлении к раствору вещества, понижающего растворимость выделяемой соли, можно вызвать пересыщение раствора и кристаллизацию.

Вещества, добавляемые в раствор, обычно имеют одинаковый ион с кристаллизуемой солью.

Характерными примерами являются: высаливание NaCl из рассолов за счет введения в них хлористого магния; получение безводного сульфата натрия добавлением к его растворам NaCl; Для высаливания Na_2SO_4 из водного раствора можно использовать аммиак, метиловый или этиловый спирты и др.

В производственных условиях процесс кристаллизации состоит из следующих операций:

- собственно кристаллизации,
- отделения кристаллов от маточных растворов,
- перекристаллизации (в случае необходимости),
- промывки,
- сушки кристаллов.



Процесс кристаллизации из растворов включает две стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост.

На образования центров кристаллизации влияет степень пересыщения, а также температура, растворимые примеси, перемешивание раствора, готовая кристаллическая поверхность, нерастворимое примеси и др.

Центры кристаллизации возникают гомогенно в объеме начальной фазы и гетерогенно на поверхностях посторонних твердых частиц (первичное зародышеобразование), а также вблизи поверхности ранее сформировавшихся кристаллов новой фазы (вторичное зародышеобразование).

На рост, как и на образование кристаллов влияют различные факторы: пересыщение раствора, его перемешивание, рост температуры, нерастворимые примеси. Более крупные кристаллы получаются при медленном их росте и небольших степенях пересыщения раствора. При этом необходимо оптимальное перемешивание.

При массовой кристаллизации вещества из раствора происходит перераспределение примесей между остающейся жидкой фазой (фильтратом, маточным раствором) и кристаллами. Примеси либо накапливаются в маточном распоре, либо в кристаллах. Встречаются случаи, когда они почти равномерно распределяются между твердой и жидкой фазами и очистки кристаллов не происходит.

Дробная кристаллизация

Дробная, или фракционная, кристаллизация применяется при наличии в растворе одновременно нескольких подлежащих извлечению веществ.

Дробная кристаллизация — многостадийный процесс. На первой стадии исходный раствор делят на две фракции: концентрат (твердая фаза, обогащенная одним из компонентов) и хвосты (раствор, обедненный этим компонентом). Для этого производится частичная кристаллизация компонентов раствора путем охлаждения, добавления веществ, понижающих растворимость, или же изотермическим испарением. На второй стадии дробной кристаллизации каждую из фракций, полученных в результате первой стадии, делят вновь на две фракции и т. д.

Эффективность разделения зависит от соотношения количеств разделяемых компонентов, их растворимости, а также от условий дробной кристаллизации.

В том случае, когда разделяемые вещества присутствуют в соизмеримых количествах, каждый компонент образует самостоятельную твёрдую фазу.

Если один из компонентов присутствует в микроколичествах, он может не образовывать самостоятельной твёрдой фазы, а соосаждаться с макрокомпонентами.

При сокристаллизации из растворов следует различать два основных типа систем:

В одних случаях происходит очистка конечных кристаллов от примеси и концентрирование в маточном растворе.

В других случаях, наоборот, примесь концентрируется в твердой фазе и происходит очистка от нее маточного раствора.

Основная цель применяемых в промышленной и препаративной практике процессов кристаллизации — достижение максимальной очистки кристаллов от примеси.