

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

БАЙЗАҚ А. Қ.

Криоконцентрлеу әдісімен сулы ерітінділердің концентраттарын алу
үдерісін зерттеу

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

6M072000 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

УДК 621.039

Қолжазба құқығында

Байзақ Айнұр Қайратқызы

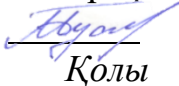
Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы Криоконцентрлеу әдісімен сулы ерітінділердің
концентраттарын алу үдерісін зерттеу

Дайындау бағыты 6М072000 - Бейорганикалық заттардың
химиялық технологиясы

Ғылыми жетекші,
тех.ғыл.докторы,
асс.профессор

 Мустахимов Б.Қ.
Қолы Аты жөні

“03” тамыз 2020 ж

Пікір беруші,

Хим.ғыл.докторы, профессор

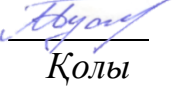
 Абдиев Қ.Ж.
Қолы Аты жөні

“04” тамыз 2020 ж

Норма бақылаушы

тех.ғыл.докторы,

асс.профессор

 Мустахимов Б.Қ.
Қолы Аты жөні

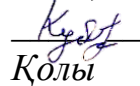
“27” шілде 2020 ж

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

ХПжӨӘ

Кафедра меңгерушісі

т.ғ.к., доцент, ассоц. профессор

 Кубекова Ш. Н.
Қолы Аты жөні

“10” тамыз 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Химиялық және биологиялық технологиялар институты

Химиялық процесстер және өнеркәсіптік экология кафедрасы

6М072000 - Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

Т.Ғ.К., доцент,

ассоц.профессор

 Кубекова Ш. Н.

« 10 » тамыз 2020 ж.

**Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Байзақ Айнұр Қайратқызы

Тақырыбы: Криоконцентрлеу әдісімен сулы ерітінділердің концентраттарын алу үдерісін зерттеу

Университет Ректорының 2018 жылғы « 31 » қазан №1226-М бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмыстың тапсыру мерзімі 2020 жылғы « 06 » тамыз

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері: ғылыми – техникалық әдебиеттерге шолу, зерттеу тәжірибелерінің қорытындылары

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

- а) сулы ерітінділердің концентраттарын алу;
- б) тәжірибелік бөлімде суспензияның бөліну (айыру) сатысының фракциялау тиімділігіне әсерін зерттеу;
- в) фракциялық кристалдау әдістерін пайдалана отырып, су ерітінділерін төменгі температуралы шоғырландыру үдерістерін зерттеу;
- г) «су - еріген заттар» қоспасын әртүрлі әдістермен шоғырландыру әдісін жасау.

Сызба материалдар тізімі (міндетті сызбалар да көрсетілуі тиіс)

Сызба материалдар 15 слайдтан кем емес жұмыстың нәтижелері берілген презентацияда көрсетілген

Ұсынылған негізгі әдебиет 58 әдебиеттен кем емес

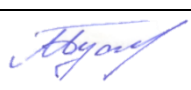
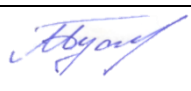
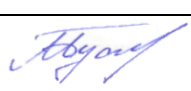
1. Маллин Д. У. Кристаллизация. — М.: Металлургия, - 1965. — С.342.

2. Бемфорт А. В. Промышленная кристаллизация. - М.: Химия, - 1969, -С. 240.

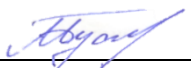
Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Магистрлік диссертация жұмысының тақырыбы бойынша ғылыми - техникалық әдебиеттерге шолу	03.12.2019	Орындалды
Тәжірибелік бөлім. Диссертация тақырыбына қажетті зертханалық зерттеулер жүргізу	29.05.2020	Орындалды
Магистрлік диссертацияны баспаға дайындау	30.06.2020	Орындалды

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен
норма бақылаушының **қойған қолтаңбалары**

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдебиеттік шолу	Мустахимов Б.Қ. тех.ғыл.докторы, асс.профессор	11.03.2020	
Тәжірибелік бөлім	Мустахимов Б.Қ. тех.ғыл.докторы, асс.профессор	22.05.2020	
Норма бақылау	Мустахимов Б.Қ. тех.ғыл.докторы, асс.профессор	27.07.2020	

Ғылыми жетекші



Б.Қ. Мустахимов

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



А. Қ. Байзақ

Күні

« 31 » қазан 2020ж.

АНДАТПА

Берілген диссертациялық жұмыста фракциялық шоғырландыру әдістерін пайдалана отырып, су ерітінділерін төменгі температуралы шоғырландыру үдерістерін зерттеу және осы үдерістің теориялық және тәжірибелік талдауын орындау, судағы заттардың еруі және олардың фракциялық кристалдану арқылы бөлінуі үдерістеріне әдеби зерттеулер жүргізу; «су - еріген заттар» жүйесін шоғырландыру үшін теориялық талдау және есептеулер формулаларын алу; «су - еріген заттар» қоспасын әртүрлі әдістермен шоғырландыру әдісін жасау болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы: «Криоконцентрлеу әдісімен сулы ерітінділердің концентраттарын алу үдерісін зерттеу».

Төмен температуралық концентрация фракциялық шоғырландыру әдістерінің бірі болып табылады. Мұны теңіз суын тұзсыздандыру, сарқынды суларды әртүрлі қоспалардан тазарту, әртүрлі ерітінділердің концентрациясы, соның ішінде биологиялық белсенді заттардың ерітінділері, қан плазмасы, сұйық тамақ өнімдерінің ерітінділері (шай, кофе, сүт, жеміс шырындары, шарап) және т.б. үшін пайдалануға болады. Осы үдерісті жүргізу кезінде әртүрлі әдістер мен әдістер қолданылады. Төмен температуралы концентрация үдерістерінің аппараттық дизайны үлкен әртүрлілікпен сипатталады.

Сондықтан бейорганикалық және табиғи заттардың су ерітінділері негізінде шоғырланған ерітінділер әртүрлі мәндегі концентраттар және экологиялық таза табиғи сусындар ретінде ұсынылады.

Құрылымы мен көлемі. Диссертациялық мәтін 68 беттен тұрады. Магистрлік диссертацияның мазмұны кіріспеден (2 бет), әдебиеттік шолу бөлімінен (23 бет), зерттеу материалы мен әдістемесінен (9 бет), зерттеу нәтижелерінен (19 бет) және қорытындыдан тұрады. Диссертацияда 23 сурет, 9 кесте бар. Библиографиялық көрсеткіште 58 ғылыми дереккөздерге сілтемелер бар.

АННОТАЦИЯ

В данной диссертационной работе исследование процессов низкотемпературной концентрации водных растворов с использованием методов фракционного кристаллизации и выполнение теоретического и практического анализа этого процесса, проведение литературных исследований процессов растворения веществ в воде и их фракционного кристаллизации; получение формул теоретического анализа и расчетов для концентрации системы «вода-растворенные вещества»; разработка метода концентрации системы «вода-растворенные вещества» различными методами.

Тема диссертационной работы: "Исследование процессов получения концентратов водных растворов методом криоконцентрирования".

Низкотемпературная концентрация является одним из методов фракционной кристаллизации. Это можно использовать для обессоливания морской воды, очистки сточных вод от различных примесей, концентрации различных растворов, в том числе растворов биологически активных веществ, плазмы крови, растворов жидких пищевых продуктов (чай, кофе, молоко, фруктовые соки, вина) и др. При ведении этого процесса используются различные методы. Аппаратный дизайн процессов низкотемпературной концентрации характеризуется большим разнообразием.

Поэтому концентрированные растворы на основе водных растворов неорганических и природных веществ рекомендуется как концентраты различных значений и экологически чистые натуральные напитки.

Структура и объем. Текст диссертации состоит из 68 страниц. Содержание магистерской диссертации состоит из введения (2 страницы), обзора литературы (23 страниц), материала и методов исследования (9 страницы), результатов исследования (19 страницы) и заключения. Диссертация содержит 23 рисунка, 9 таблиц. Библиографический указатель содержит ссылки на 58 научных источника.

ANNOTATION

In this dissertation work, the study of the processes of low-temperature concentration of aqueous solutions using methods of fractional crystallization and the implementation of a theoretical and practical analysis of this process, carrying out literary studies of the processes of dissolution of substances in water and their fractional crystallization; obtaining formulas for theoretical analysis and calculations for the concentration of the system "water-solutes"; development of a method for the concentration of the system "water-solutes" by various methods.

Title of the dissertation work: "Research of processes of receiving concentrates of water solutions by a cryoconcentration method".

Low-temperature concentration is one of the methods of fractional crystallization. This can be used for desalination of sea water, wastewater treatment from various impurities, concentration of various solutions, including solutions of biologically active substances, blood plasma, solutions of liquid food products (tea, coffee, milk, fruit juices, wine), etc. Various methods and techniques are used in conducting this process. The hardware design of low-temperature concentration processes is characterized by a wide variety.

Therefore, concentrated solutions based on aqueous solutions of inorganic and natural substances are recommended as concentrates of various values and environmentally friendly natural drinks.

Structure and volume. The thesis text consists of 68 pages. The content of a master's thesis consists of an introduction (2 pages), a literature review (23 pages), material and research methods (9 pages), research results (19 pages) and a conclusion. The thesis contains 23 figures, 9 tables. The bibliographic index contains links to 58 scientific sources.

МАЗМҰНЫ

Кіріспе	9
1 Әдебиеттік шолу	
1.1 Төмен температуралы шоғырлану үдерістерінің негізгі ерекшеліктері	11
1.2 Ерітінділерден заттардың шоғырлануы кезіндегі фазалық тепе-теңдік	14
1.3 Еріткішсіз фракциялық шоғырлану	
1.3.1 Бір реттік шоғырлану	18
1.3.2 Ағындардың рециркуляциясымен бір реттік шоғырлану	20
1.3.3 Тізбекті шоғырлану	23
1.3.4 Көп сатылы шоғырлану	24
1.4 Кристалды суспензияларды бөлу	25
1.5 Ерітінділердің фракциялық шоғырландыру әдістері	
1.5.1 Бағытталған шоғырландыру	27
1.5.2 Су ерітінділерін мұздату әдісімен шоғырландыру	29
1.6 Әдеби шолуды талдау қорытындылары	34
2 Бастапқы шикізат және эксперимент жүргізу әдістемесі	
2.1 Бастапқы шикізат пен аппараттардың сипаттамасы	35
2.2 Аппараттық-технологиялық схеманың сипаттамасы	38
2.3 Эксперимент жүргізу әдістемесі	39
2.4 Эксперимент нәтижелерін талдау	41
3 Төмен температуралы шоғырлану үдерістерін эксперименттік зерттеу	
3.1 Қарапайым сүзу әдісімен төмен температуралы концентрлеуді шоғырландыру	44
3.2 Ортадан тепкіш сүзу әдісімен төмен температуралы шоғырландыру	50
3.3 Вакуумдық сүзу әдісімен төмен температурада шоғырландыру	57
3.4 Ерітіндіні бағдарламалық салқындату кезінде төмен температурада шоғырландыру	59
Қорытынды	62
Нормативті сілтемелер	63
Қысқартулар тізбесі	64
Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	65

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі. Төмен температуралық концентрация фракциялық шоғырлану әдістерінің бірі болып табылады. Мұны теңіз суын тұзсыздандыру, сарқынды суларды әртүрлі қоспалардан тазарту, әртүрлі ерітінділердің концентрациясы, соның ішінде биологиялық белсенді заттардың ерітінділері, қан плазмасы, сұйық тамақ өнімдерінің ерітінділері (шай, кофе, сүт, жеміс шырындары, шарап) және т.б. үшін пайдалануға болады. Осы үдерісті жүргізу кезінде әртүрлі әдістер қолданылады. Төмен температуралы фракциялық шоғырлану үдерістерінің аппараттық дизайны үлкен әртүрлілікпен сипатталады.

Төмен температуралық шоғырлану үдерістері, әдетте, бірнеше кезеңнен тұрады: ерітіндінің кристалдануы, алынған суспензияны бөлу, кристалл фазасын жуу, мұз кристалдарын жою және т.б. Бұл кезеңдердің әрқайсысы бөлу үдерісінің тиімділігіне әсер етеді.

Төмен температуралы шоғырлану мәселелері бойынша жарияланымдардың үлкен көлеміне қарамастан, бұл үдеріс теориялық және эксперименталды түрде әлі күнге дейін нашар зерттелген. Атап айтқанда, әдебиеттерде бұл үдерістің тиімділігі туралы ақпарат жоқ.

Осыған байланысты, фракциялық шоғырлану әдістерін пайдалана отырып, су ерітінділерін төменгі температуралы шоғырландыру үдерістерін зерттеу және осы үдерістің теориялық және тәжірибелік талдауын орындау болып табылады.

Жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, **жұмыстың мақсаты** суда еритін заттардың жүйелерінде тиімді бөліну әдістерін анықтауға бағытталған төмен температуралық концентрацияның технологиялық сызбасын зерттеу.

Зерттеу объектісі ретінде бейорганикалық және табиғи заттардың су ерітінділері және аппараттары болып табылады.

Зерттеу пәні - оның түріне, ағым жылдамдығы мен берілу әдісіне байланысты «су - еріген заттар» жүйелеріндегі өзара әрекеттесуді зерттеу.

Осы мақсатқа жету үшін келесі **міндеттерді** шешу қажет:

- судағы заттардың еруі және олардың фракциялық шоғырлану арқылы бөлінуі үдерістеріне әдеби зерттеулер жүргізу;
- «су - еріген заттар» жүйесін концентрациялау үшін теориялық талдау және есептеулер формулаларын алу;
- «су - еріген заттар» жүйесін әртүрлі әдістермен шоғырландыру әдісін жасау.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы - бейорганикалық және табиғи заттардың сулы ерітінділерінен концентраттарды алудың технологиялық параметрлері жасалынды және анықталды:

- бейорганикалық және табиғи заттардың сулы ерітінділерінен концентраттарды алудың технологиялық сызбалары жасалды;

- «су - NaCl, су - NaNO₃» бейорганикалық заттардың ерітінділерінің төмен температуралық концентрациясы үдерістерінің оңтайлы технологиялық параметрлері анықталды;

- «су - органикалық заттар» қоспасынан тұратын табиғи ерітінді - шабдалы шырыны зерттелді және концентрацияның оңтайлы технологиялық параметрлері табылды.

Зерттеудің практикалық маңызы - алынған нәтижелердің практикалық маңыздылығы бейорганикалық және табиғи заттардың су ерітінділері негізінде концентрацияланған ерітінділер әртүрлі мәндегі концентраттар экологиялық таза табиғи сусындар ретінде ұсынылады.

Алынған нәтижелерді апробациялау. Алынған нәтижелер бойынша 2 мақала жарияланды:

- Байзақ А.Қ., Мустахимов Б.Қ. Сулы ерітінділерді суытып қоюландыру. «Инновациялық технологиялар – ҚР экономикасының кен байыту және мұнай-газ секторларының негізгі және қолданбалы мәселелерін табысты шешудің кілті» Сәтбаев оқуларының еңбектері II том. Сәуір 2019ж., 464-466 б.

- Байзақ А.К., Мутахимов Б.К., Мырзабекова Ш.У. Концентрирования водных растворов методом низкотемпературного концентрирования. «Парадигмальный характер фундаментальных и прикладных научных исследований, их генезис», Сборник научных статей по итогам национальной научно-практической конференции. 29-30 марта 2019г. 35-36 стр. г. Санкт-Петербург.

1 Әдебиеттік шолу

1.1 Төмен температуралы шоғырлану үдерістерінің негізгі ерекшеліктері

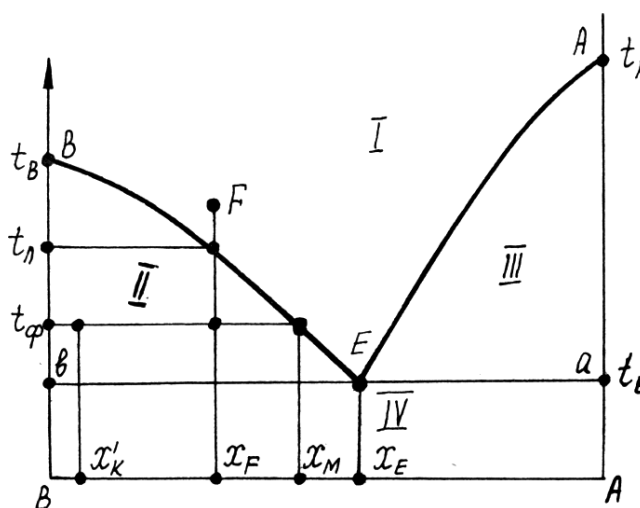
Төмен температуралы шоғырлану үдерістері әдетте келесі кезеңдерден тұрады: кристалдану, алынған кристалды суспензияны сепарациялау, кристалды фазаны (мұзды) жуу және оның балқуы [1, 2]. Осы кезеңдердің негізгі ерекшеліктерін қарастырайық.

Термодинамикалық тұрғыдан төмен температуралы шоғырлану үдерістері кәдімгі фракциялық шоғырланудан еш айырмашылығы жоқ [3,4,5]. Оның ерекшелігі – бұл жағдайда қоспаны салқындату кезінде ерімейтін заттың, ал еріткіштің (судың) өзі кристалданады.

Ерітінділерді төмен температуралы концентрациялау әдісімен концентрациялау нәтижелері (алынған ерітінділердің шығуы және концентрациясы) су жүйесінде "кристалды фаза-ерітінді" фазалық тепе-теңдігімен анықталады [6,7]. Еритін заттар ретінде әртүрлі бейорганикалық және органикалық қышқылдар, олардың тұздары, сілтілер, қант, витаминдер, гормондар, ферменттер, антибиотиктер және т. б. болуы мүмкін.

"Су-ерітілген зат" фазалық тепе-теңдік диаграммасының әртүрлі типтері принципті түрде мүмкін болады [4,5,8]. Алайда, су жүйелері үшін "ерітінді-кристалды фаза" фазалық өту кезінде бір немесе бірнеше эвтектик пайда болады.

1.1 суретте эвтектикалық типтің қарапайым фазалық тепе-теңдік диаграммаларының бірі көрсетілген. Ликвидус сызығы (шоғырланудың басталуы) Е эвтектикалық нүктесінде конвергенцияланған АЕ және ВЕ сегменттерінен тұрады. Сұйық және қатты дененің сызықтары бойынша диаграмма төрт фазалық өрістерге бөлінеді.



1.1 Сурет - Эвтектикалық типтегі екілік жүйенің суда еритін затының фазалық тепе-теңдік сызбасы

Ликвидус сызығынан жоғары (I жол) гомогенді ерітінділердің аумағы орналасады. II фазалық алаңда тепе-теңдікте қаныққан ерітіндісі бар мұз (су) кристалдары болады, оның құрамы температураның төмендеуімен BE ликвидус сызығының кесіндісі бойынша өзгереді. Тепе-теңдікте III алаңда құрамы AE ликвидус желісі бойынша өзгереді ерітіндісі бар A ерітілген затының кристалдары болады. Ақырында, солидус сызығынан төмен орналасқан IV алаңда мұз кристалдарының және A затының механикалық қоспасы орналасқан.

Төмен температуралы шоғырлану үдерістері II фазалық өрісте жүреді. x_F құрамындағы F бастапқы ерітіндісі оны t_A ликвидус температурасынан төмен суытқаннан кейін кристалданады. Бұл ретте мұз кристалдарының бөлінуі болады. t_F фракция температурасының төмендеуіне қарай мұз кристалдарының шығуы артады. Сонымен бірге ерітіндінің қалған жатырында ерітілген заттың концентрациясы артады. Мұндай үдеріс фракциялау температурасы солидус нүктесіне жеткенше орын алады. Салидус температурасы $t_C = t_E$ кезінде кристалдардың шығуы максималды мәнге жетеді, ал аналық ерітіндінің құрамы эвтектиканың құрамына тең болады.

1.1 - суретте көрсетілгендей t_L ерітіндісінің шоғырлануының басталу температурасы оның концентрациясына байланысты. Соңғы температура ұлғаюмен төмендейді. Сұйылтылған ерітінділер үшін t_L таза судың t_B шоғырлану температурасына жақын, ал бастапқы ерітіндінің концентрациясы $x_F = x_E$ кезінде $t_L = t_E$ температурасына жақын болып табылады.

Ерітіндіні A затымен байытудың теориялық ықтимал дәрежесі, сондай-ақ төмен температуралы шоғырландыру әдісімен ерітіндіден судың ең көп мөлшері алынуы мүмкін, фракциялау температурасы "су-ерітілген зат" фазалық тепе-теңдік диаграммасындағы эвтектикалық нүктенің жағдайымен анықталады. Өртүрлі заттардың су ерітінділері үшін бұл нүктенің орналасуы концентрация мен температураның кең ауқымында өзгереді. Мысалы, "су-фруктоза" жүйесі үшін эвтектиканың шоғырлану температурасы $t_E = -14,5^\circ\text{C}$, ал оның құрамы $x_E = 69\%$ фруктоза [1, 21]. "Су-NaCl" жүйесі үшін $t_E = -21,3^\circ\text{C}$, $x_E = 23,5\%$ NaCl.

Фазалық тепе-теңдік бойынша деректер әдетте әдебиетте сипатталған әдістемелер бойынша тәжірибелік жолмен анықталады [4,5,10].

Суда заттардың қатарының ерігіштігін болжау үшін мінсіз ерітінділер үшін алынған Шредер теңдеуін қолдануға болады [11,18].

$$\ln(1 - x_M) = -\frac{L_B}{RT_B T}(T_B - T), \quad (1.1)$$

мұнда x_M - ерітіндідегі ерітілген заттың t температурасы кезінде мольді үлесі; L_B - суды балқытудың мольді жылуы; R - әмбебап газды тұрақты; $T_B = 273^\circ\text{K}$ - таза суды балқыту температурасы; $T = 273 + t$.

Су қатқан кезде шоғырлану үдерісі қарапайым фракциялық шоғырлану сияқты екі кезеңнен тұрады: ұрық пайда болуы (кристалдау орталықтары) және мұз кристалдарының өсуі [4,5,14,21]. Бұл ретте кристалдардың пайда болу және өсу жылдамдығы факторлардың едәуір санына байланысты (ерітіндінің салқындауы, оның концентрациясы, ерітілген заттың физикалық-химиялық қасиеттері, ерітіндіні араластыру қарқындылығы, бастапқы ерітіндіде еритін және ерімейтін қоспалардың болуы және т.б.).

Кристалдау орталықтарының пайда болу үдеріс әдетте гетерогенді механизм болады [4,14,44]. Бұл ретте шоғырлану орталықтары қатты қоспалардың бөлшектерінде немесе бастапқы ерітіндіде кристалдаудың дайын орталықтары болған кезде кристалдаушының қабырғаларында пайда болады. Ерітіндіде коллоидтық заттардың болуы жиі олардың салқындауына ықпал ететінін атап өткен жөн [1].

$\Delta t = t_L - t$ (t - қоспаның ағымдағы температурасы) мұз кристалдарының пайда болу және өсу жылдамдығы әдетте өседі, бірақ бірдей дәрежеде емес [4,44]. Әдетте, шама өсу жылдамдығына қарағанда пайда болу жылдамдығынан күшті көрінеді. Осы себепті турбуленттің едәуір өсуімен Δt бірге жылдам суыту кезінде ұсақ кристалдардың көп мөлшері түзіледі, бұл әдетте ерітілген затты мұз кристалдарымен басып алудың ұлғаюына әкеледі [5,14,21,44]. Ірі кристалдарды алу үшін салқындату процесі баяу жүргізіледі; бұл жағдайда судың кристалдануы аздап салқындағанда болады. Ерітіндіні араластыру қарқындылығын арттыру, әдетте, алынатын кристалдардың мөлшерін төмендетуге әкеледі [44].

Нақты жағдайларда кристалдардың пайда болу және өсу үдерістері параллель өтеді. Бұл ретте полидисперсті құрамның кристалдық фазасы алынады. Соңғысы кристаллизатордың жұмыс режиміне байланысты. Жұмыс істеу кезінде кристалдардың пайда болу және өсу процестері изотермиялық жағдайларда өтеді және әдетте кристалды фаза кең гранс құрамды болып шығады [5,44]. Үздіксіз жұмыс істейтін аппараттарда процесс, көбінесе ерітіндінің тұрақты қанығуы кезінде және дайын шоғырлану орталықтары жеткілікті болғанда өтеді. Бұл бақыланатын жағдайларда кристалдану процесін жүзеге асыруға және көлемі жағынан жақын мұз кристалдарын алуға мүмкіндік береді.

Мұздату кезінде алынатын кристалдардың өлшемі ғана емес, олардың формасы да маңызды рөл атқарады [5,14]. Оған жиі алынған суспензияларды айыру сатысындағы мұз кристалдарынан аналық сұйықтықтың бөліну жылдамдығы мен толықтығы байланысты. Өз кезегінде кристалдардың пішіні кристалдану кезеңінде ерітіндінің салқындауына байланысты. Аз салқындағанда, әдетте дұрыс формадағы кристалдар (пластинкалар, дискілер түрінде) пайда болады, ал қатты салқындағанда, әдетте, дендритті формадағы кристалдар пайда болады. Кристалдардың пішіні кристалданатын ерітіндінің араласу қарқындылығына, оның бастапқы концентрациясына, сондай-ақ ерітілген заттың физикалық-химиялық қасиеттеріне байланысты болады [5,14]. Ерітіндіні араластыру қарқындылығын арттыру дұрыс кристалдарды алуға

ықпал етеді. Бастапқы ерітіндінің концентрациясының және оның тұтқырлығының артуы, ерітіндіде коллоидтық бөлшектердің, сондай-ақ ерітін қоспалардың болуы жиі фазааралық беті дамыған кристалдардың пайда болуына алып келеді, бұл аналықтың алынуына ықпал етеді және бөліну үдерісінің тиімділігін төмендетеді.

1.2 Ерітінділерден заттардың кристалдануы кезіндегі фазалық тепе-теңдік

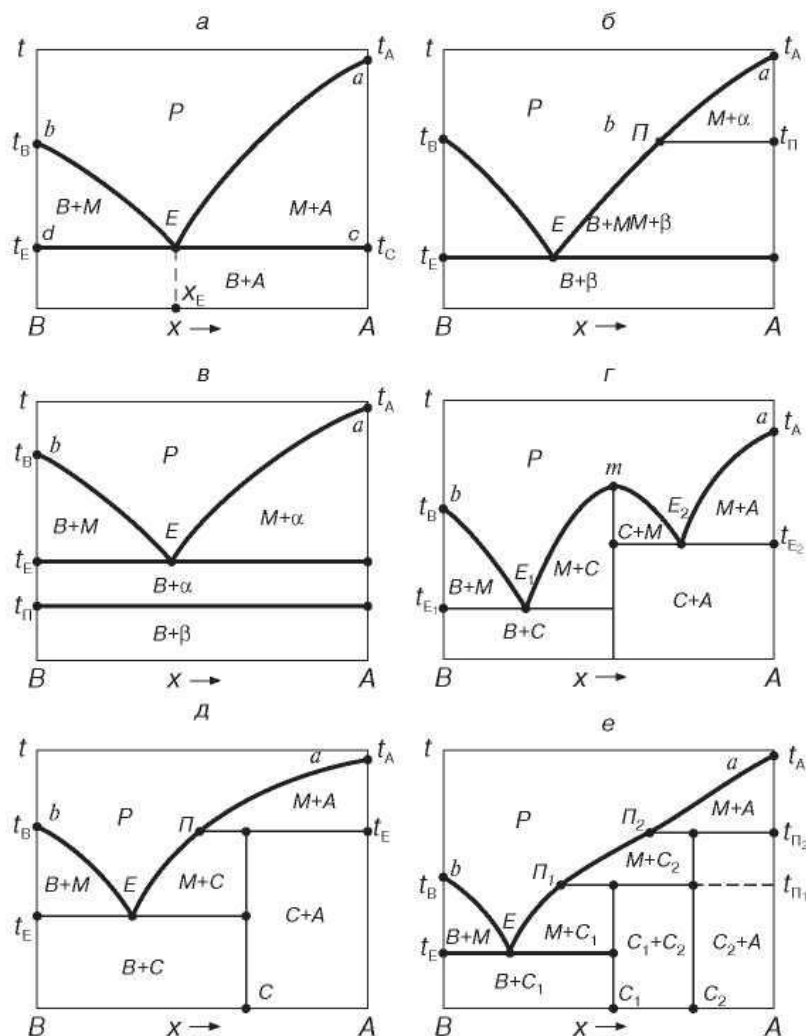
Екілік жүйелер үшін температура t , қысым p , және ерітіндінің x концентрациясы жүйенің тепе-теңдігін анықтайтын тәуелсіз айнымалылар болып табылады. Бұл жағдайда фазалық тепе-теңдік мемлекеттік диаграмма түрінде ыңғайлы түрде ұсынылған [5, 16, 21, 22]. Жалпы жағдайда екілік жүйелердегі тепе-теңдік кеңістіктік координаттар жүйесінде ұсынылуы мүмкін [5, 21]. Алайда, салыстырмалы түрде қарапайым екілік жүйелер үшін де толық диаграммалардың құрылысы үлкен тәжірибелік қиындықтарға тап болды және бірнеше жүйелер үшін орындалды.

Қысым «конденсацияланған» жүйелердің тепе-теңдігіне салыстырмалы түрде нашар әсер ететіндігін ескере отырып, фазалық тепе-теңдікті зерттеу әдетте тұрақты (көбінесе атмосфералық) қысыммен жүргізіледі. Бұл жағдайда алынған мәліметтерді жазық фазалық тепе-теңдік диаграммасы түрінде беруге болады [4, 5, 16].

Тіпті екілік жүйелер осындай диаграммалардың алуан түрлілігіне ие. Әдетте олар координаттарда t — ерітілген заттың құрамы (концентрациясы) X . ерітіндінің барлық құрамы үшін шоғырлану үдерісі белгілі бір температура диапазонында жүреді. Бұл жүйеде t_L ликвидус температурасына (шоғырланудың басталу температурасы) жеткенде басталады және t_C солидус температурасында (толық шоғырланудың температурасы) аяқталады. Әр түрлі құрамды ерітінділердің t_L шоғырлануын бастау температурасына сәйкес келетін нүктелердің геометриялық орны ликвидус сызығын (ерітінділердің қанығу қисығын) білдіреді. Шоғырлану үдерісі солидус сызығына жеткенде аяқталады. Тек эвтектикалық құрамы мен түзілетін кристалогидраттардың құрамы бар ерітінділер ғана ерекшелік болып табылады[21].

Фазалық тепе-теңдік диаграммалары көбінесе термиялық талдау әдісімен алынған тәжірибелі деректер бойынша құрылады. Бұл әдістің негізінде ерітіндіні фазалық айналдыру басталғанға дейін суытқанда температураның өзгеру жылдамдығының тұрақтылығы жатыр. Ерітіндіде кристалдардың пайда болуы немесе бір кристалды модификацияның екіншісіне өтуі фазалық түрленудің жылуының бөлінуімен жүреді. Сондықтан фазалық айналуының басында салқындату баяулайды немесе уақытша тоқтатылады. Демек, ерітіндінің салқындату қисығындағы әрбір сынуы кейбір өзгерістердің басталуын көрсетеді. Әртүрлі құрамды ерітінділерді салқындату қисықтары бойынша фазалық тепе-теңдік диаграммалары құрылады[3, 4, 21, 23].

Екілік жүйелер фазалардың тепе-теңдік диаграммаларының типтерінің өте көп түрлілігімен сипатталады, олардың ең көп тараған түрлері 1.2 суреттерде көрсетілген.



а — қарапайым эвтектик түзуші жүйе; б — $t_E > t_E$ кезінде екі полиморфты модификациясы бар жүйе; в — $t_E < t_E$ кезінде бірдей; г — конгруэнтті өзгермелі қосылысы бар жүйе; д — бір инконгруэнтті өзгермелі қосылысы бар жүйе; е - екі инконгруэнтті өзгермелі қосылысы бар жүйе.

1.2 Сурет - Қатты ерітінділерді құрмайтын бинарлық жүйелердің тепе-теңдік диаграммасы

Олардың шоғырлануы кезінде қатты ерітінділер мен молекулалық қосылыстар түзілмейді, сондай-ақ қатты фазаның полиморфты түрленулері жоқ жүйелер жағдайының диаграммасы ең қарапайым болып табылады (1.2 а сурет). Мұндай жүйелер ең көп таралған [18, 20]. Бұл жүйелер үшін өтімділік сызығы aE және bE екі бөлігінен тұрады, ал солидус сызығы өтімділік пен солидустың эвтектикалық желілері арқылы өтетін тура cd болып табылады. Өтімділік сызығынан жоғары қанықпаған P ерітінділерінің аймағы (өрісі) бар. Ерітінділерді $x > x_E$ концентрациясы ликвидус сызығынан төмен салқындағанда

массасы температураның төмендеуімен өсетін А ерітілген компонент кристалдарының түзілуі болады. Бұл ретте М (аналық) тепе-тең сұйық фазасының құрамы $t_E = t_c$ эвтектиканың шоғырлану температурасына сәйкес келетін Е эвтектикалық нүктесіне дейін аЕ ликвидус сызығы бойынша өзгереді. $x < x_E$ концентрациясы бар ерітінділерді салқындату кезінде бастапқыда В компонентінің кристалдары түзіледі және М сұйық фазасының құрамы bЕ желісі бойынша өзгереді. Су - тұз жүйелері жағдайында $0 < x < x_E$ концентрациясы аймағында кристалдану кезінде суды мұздату үдеріс деп аталады. Бұл үдеріс, төменде көрсетілгендей, сұйылтылған су ерітінділерін концентрациялау үшін қолданылады [5, 24, 25].

t_E температурасынан төмен, бастапқы ерітіндінің кез-келген құрамы үшін жүйе толығымен кристалды күйге ауысады, А және В компоненттерінің кристалдарының механикалық қоспасы түзіліп, $x = x_E$ ерітіндісінің құрамымен $t_E = t_c$ тұрақты температурада кристалданады. Бұл жағдайда А және В компоненттерінің кристалдары бір уақытта түзіледі [5, 21].

Белгілі болғандай [3-5, 16, 21], әр түрлі шоғырлану жағдайындағы кейбір заттар бірнеше кристалдық модификацияны құра алады. Бұл құбылыс полиморфизм деп аталады. Әрбір модификацияның фазалық диаграммасы өзінің өмір сүру аймағына ие. Бір модификацияның екіншісіне ауысуы қасиеттердің күрт өзгеруімен байланысты (тығыздығы, кристалдық тор параметрлері және т.б.) және әдетте жылу эффектімен қатар қарапайым кристалдану жүреді [21].

Егер жүйеде полиморфты қайта құрылулар болса, онда фазалық тепе-теңдік диаграммасы табиғи түрде күрделене түседі. Бұл жағдайда полиморфты ауысу температурасы эвтектиканың шоғырлану температурасынан жоғары немесе төмен болуы мүмкін. 1.2 б суретте А компоненті эвтектикалық t_E -ден жоғары t_n полиморфты ауысу температурасы бар екі полиморфты модификацияланған жүйенің фазалық тепе-теңдік диаграммасы көрсетілген. Бұл жүйе үшін α -модификацияланған кристалдар $t_A - t_n$ температура диапазонында ерекшеленеді, ал π -модификацияланған кристалдар $t_n - t_E$ температура диапазонында түзіледі. Жүйеде α - β фазалық ауысу t_n температурасында әрдайым жүреді. Эвтектиканың шоғырлану температурасынан төмен жүйе В компонентінің және β -модификациясының кристалдарынан тұрады. 1.2, б суреттерінен көрініп тұрғандай, қарастырылатын фазалық диаграммада 5 фазалық өрістер бар.

Эвтектиканың шоғырлану температурасынан төмен полиморфты ауысу температурасы бар А компонентінің екі полиморфты модификациясы (α және β) бар жүйенің фазалық тепе-теңдік диаграммасы 1.2, с суретте көрсетілген. Бұл жүйе үшін $x > x_E$ ерітінділерінің концентрация ауқымындағы кристалдану процесі жоғары температуралы α -модификацияланған кристалдардың бөлінуінен басталады. t_E температурасында В компонентінің және α -модификациясының кристалдары шығады. Алайда, бұдан әрі температура t_n -ден төмендегенде жүйеде α -модификацияланған кристалдардың β - модификацияланған кристалдарға қатты фазалық өзгеруі орын алады.

Полиморфты модификациялар санының өсуімен фазалық тепе-теңдік диаграммасы жаңа фазалық өрістердің пайда болуына байланысты күрделене түседі [3, 21]. Бұл жағдайда полиморфты өтулердің бір бөлігі эвтектикалық температурадан жоғары, ал бөлігі - осы температурадан төмен болуы мүмкін. Сонымен, аммоний нитраты -18°C -ден $+158^{\circ}\text{C}$ -ге дейінгі температурада 5 түрлі полиморфты модификацияны құрайды.

Екілік қоспаларды салқындату кезінде шоғырлану көбінесе тек қатты күйде тұрақты болатын химиялық қосылыстардың пайда болуымен байқалады. Соңғысының құрамы A_nB_m формуласына сәйкес келеді, мұндағы n және m - бүтін сандар. Су-тұз жүйелерінде мұндай қосылыстар тұздардың кристалды гидраттары деп аталады [14]. Бұл жүйелер екі түрге бөлінеді: біріккен және біртіндеп еритін қосылыстары бар [4, 21].

Конгруэнтті балқитын қосылыстар олардың балқу температурасына дейін тұрақты (сурет 1.2, г). Мұндай қосылыстар жеке компоненттер ретінде қарастырылуы мүмкін. Мұндай С-қосылыс пайда болған кезде фазалардың тепе — теңдік диаграммасы екі жұптасқан диаграммаға ыдырайды, олардың біреуі А компоненті — с қосылымы, ал екіншісі В компоненті — с қосылымы жүйесіндегі тепе-теңдікті сипаттайды[21]. Фазалық тепе-теңдік диаграммасында бір қосылыс түзілген жағдайда, эвтектиканың t_{E1} және t_{E2} кристалдану изотермаларында орналасқан екі эвтектикалық E_1 және E_2 нүктелері болады. Ликвидус сызығында bE_1 , E_1m , mE_2 және E_{2a} 4 сипаттамалық бөлімдері бар. aE_2 аймағында кристалдану процесі А компоненті кристалдарының бөлінуінен басталады, mE_1 және mE_2 аймақтарында жүйенің қаныққан кезде С қосылысының кристалдары түзіледі, ал bE_1 аймағында шоғырлану В компонентінің кристалдарын құрудан басталады.

Бір мезгілде еритін қосылыстар олардың балқу температурасынан төмен ыдырайды (сурет 1.2, д). t_n температурасында мұндай қосылыс А компонентінің кристалдары болып табылатын сұйық фаза мен қатты фазаға ыдырайды. Бұл жағдайда сұйықтық қисығы 3 бөлімнен тұрады, ал b_E құрамдас бөліктің шоғырлану температурасына сәйкес келеді, ЕП, С және Па қосылыстарының шоғырлану температурасына сәйкес келеді - А компонентінің шоғырлануының басталу температурасы t_E температурасында В - С жүйесінде толық шоғырлану жүреді.

Су-тұз жүйесінің кристалдануы кезінде су молекулаларының әр түрлі құрамы бар бірнеше біртіндеп еритін қосылыстардың (кристалды гидраттардың) пайда болуы жиі жүреді. 1.1, е суретте екі C_1 және C_2 кристалды гидратты түзетін жүйенің фазалық тепе-теңдік диаграммасы көрсетілген. Бұл жағдайда C_1 кристалды гидраты t_{n1} ден t_{n2} , дейінгі температура диапазонында, ал t_{n2} , ден t_E дейінгі температура диапазонында C_2 кристалды гидраты түзіледі. Бұл жүйеде 7 фазалық өрістер бар.

Шоғырлану кезінде өзгермелі құрамның аралас кристалдары пайда болатын көптеген жүйелер бар. Бұл құбылыс изоморфизм деп аталады [1, 3, 21]. Бұл жағдайда заттардың кристаллизациясы деп аталады [26]. Көбінесе изоморфизм ұқсас параметрлері бар кристалл торына ие заттарда байқалады.

Қатты ерітінділерді құрмайтын жүйелердің сызығын сипаттау үшін (1.2-сурет) идеалды шешімдер үшін алынған Шредер теңдеуі жиі қолданылады [5, 21]:

$$\ln x = b - a/T, \quad (1.2)$$

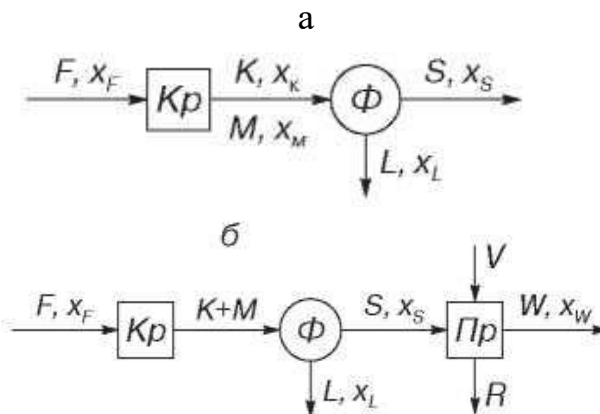
мұндағы $b = r_{пл,A}/(RT_A)$; $a = r_{пл, A}/R$; x - t температурасындағы сұйық фазадағы A компонентінің молярлық концентрациясы; $r_{пл, A}$ - A компонентінің термиясының молярлық жылуы; R - әмбебап газ тұрақтысы; T - шоғырлану жүретін фазалық өрістегі компоненттің балқу температурасы; $T = 273 + t$.

1.3 Еріткішсіз фракциялық шоғырлану

Фракциялық шоғырлану әдістерін ұйымдастыру тәсілі бойынша бір реттік, тізбекті, көп сатылы, қарсы және ағындардың рециркуляциясымен бөлуге болады [5, 18].

1.3.1 Бір реттік шоғырлану

Бір реттік фракциялық шоғырлануы мерзімді және үздіксіз нұсқаларда жүзеге асыруға болады. Бұл үрдістің бірнеше технологиялық сұлбалары болуы мүмкін, олардың қарапайымдылығы 1.3 суретте көрсетілген.



а-қарапайым үдеріс; б-кристалды фазаны жуу.

1.3 Сурет - Бір реттік шоғырлану схемалары

Бұл нұсқада бөлу үдерісі екі кезеңнен тұрады: Кр-тің шоғырлануы және алынған суспензияның F-тің бөлінуі. Бастапқы F қоспасы жоғары балқытылған компонент A-ның концентрациясымен кр кристалдану кезеңінде t_f фракция температурасына дейін салқындатылады, ол сұйықтықтың температурасы t_l мен солидус t_c температурасының арасындағы интервалға қосылады (1.3-сурет, а).

Алынған кристалды К және сұйық М фазаларынан тұратын суспензия бөлу сатысына жіберіледі. Нәтижесінде концентрациясы x_s бар кристаллдық фракция және концентрациясы x_L бар сұйық фракция L алынады.

Тепе-теңдік шоғырлануы жағдайында кристалдық x_k және сұйық x_m фазаларының құрамын фазалық тепе-теңдік диаграммасынан анықтауға болады. Композициялар x_s және x_L , екінші жағынан, нақты шоғырлану үдерісінің тепе-теңдікке жақындау дәрежесіне және суспензияның бөліну шарттарына байланысты болады. Суспензияны изотермиялық жағдайда бөлу кезінде x_L концентрациясы әдетте тепе-теңдік x_m -ге жақын болады. x_s мәні, әдетте, аналық ликвидтің кристалды фазаға түсуіне байланысты x_k -тен айтарлықтай ерекшеленеді.

Шоғырлану сатысында алынған суспензиядағы кристалл фазасының құрамын осы кезеңнің материалдық балансының теңдеуінен анықтауға болады [5]:

$$\varphi_k = K/F = (x_F - x_m)/(x_k - x_m). \quad (1.3)$$

Осы бөліну үдерісі нәтижесінде кристалдық өнімнің шығымдылығы

$$\varphi_S = S/F = (x_F - x_L)/(x_S - x_L). \quad (1.4)$$

Нақты үдерістің тепе-теңдікке жақындау дәрежесін бағалау үшін бөлу тиімділігінің әртүрлі коэффициенттері қолданылады [4, 5]. Олардың ішіндегі ең қолайлысы - өрнекпен анықталатын тиімділік коэффициенті

$$E = (x_S - x_L)/(x_k - x_m). \quad (1.5)$$

Бөлу сатысында кристалл фазасын аналық сұйықтықтан бөлудің толықтығын бағалау үшін аналық сұйықтықтың кристалды фазаға түсу коэффициенті жиі қолданылады [5]

$$m = (x_k - x_S)/(x_S - x_m). \quad (1.6)$$

Тиімділік коэффициенттерінің мәні бірқатар факторларға байланысты: бөлінетін қоспаның физика-химиялық қасиеттері, кристалдану процесінің параметрлері, бөлу сатысының әдісі мен режимдері және т.б. Әдетте бұл коэффициенттердің мәні эмпирикалық жолмен белгіленеді [5].

Егер $x_L = x_m$ деп алсақ, онда бөлудің тиімділік коэффициентін E ескере отырып, (3.2) кристалдық өнімнің шығымдылығы үшін теңдеу формула болады [5]

$$\varphi_S = (x_F - x_m)/E(x_k - x_m). \quad (1.7)$$

Егер алынған S кристалды өнімінің тазалығы көрсетілген талаптарға сәйкес келмесе, онда кристалл фазасын қосымша жуу арқылы біртекті

кристалдану процесі жиі қолданылады (1.3, б-сурет). Жуу кезеңі, әдетте, сүзгілердің бетінде немесе сүзгі центрифугаларының роторында әртүрлі жуу сұйықтарын (V) қолдана отырып жүзеге асырылады. Су-тұзды жүйелерді бөлу жағдайында тазарту әдетте таза сумен жүзеге асырылады, ал көмірсутек қоспаларын бөлу кезінде шайу үшін әртүрлі еріткіштер қолданылады [5].

Жуудан кейін тазартылған кристалды өнім (W) алынады. Төмен балқитын қоспаларды бөлгенде, кристалды өнімнің балқымасымен жууға болады. Бұл ретте бөлу үдерісі 4 кезеңнен тұрады: шоғырлану, сүзу, жуу және балқыту. N ағыны бөлу өнімдерінің бірі ретінде алынады, ал V ағыны жуу сұйықтығы ретінде әрекет ететін шаю сатысына беріледі. Шаю сатысында бөлінетін сұйық фаза (R) әдетте шоғырлану кезеңіне қайтарылады. Әсіресе, мұндай бөлу схемасы ерітілген ерітінділерді мұздату әдісімен концентрациялауда және төмен балқитын көмірсутекті қоспаларды [5, 24] бөлу кезінде қолданылады.

1.3.2 Ағындардың рециркуляциясымен бір реттік шоғырлануы

Қарапайым бір реттік фракциялық шоғырлану үдерісі көбінесе тиімді бөліну үдерісін жүргізуге мүмкіндік бермейді. Осылайша, ерітінділерден заттардың жаппай шоғырлануы кезінде салқындату процесінің бастапқы кезеңдерінде бастапқы ерітіндінің едәуір супертурациясы байқалады. Бұл, әдетте, кристаллизатордың салқындатылған беттерінде кристалды шөгінділердің пайда болуына әкеледі, бұл жүйеде жылу беру қарқындылығын төмендетеді және, сәйкесінше, шоғырлану жабдықтарының өнімділігін төмендетеді. Кристалдардың пайда болу үдерісін жеңілдету үшін кристалды суспензияның жартылай рециркуляциясын пайдалануға болады [28]. Бұл ретте мұндай рециркуляцияны кристаллизаторлардың мерзімдік және үздіксіз жұмыс режимдерінде қолдануға болады.

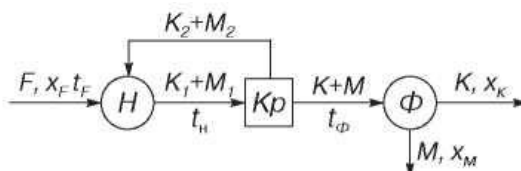
Мерзімді шоғырлану үдерісінде аппаратта белгілі бір мөлшерде суспензия қалдыра алады, ол содан кейін бастапқы ерітіндімен араластырылады. Бұл жағдайда қалған суспензия тұқым ретінде әрекет етеді. Үздіксіз режимде өнімнің суспензиясының бір бөлігі бастапқы ерітіндімен араластыруға қайтарылады. Мұндай үдеріс, әсіресе құрылғыдағы кристалл фазасын бойлық араластыру қиын болған кезде, идеалды ығысуға жақын режимдерде жұмыс істейтін құрылғылар үшін қолданған орынды.

Суспензияның жартылай рециркуляциясымен шоғырлану кезінде кристалдардың өсуі негізінен кристалдаудың дайын орталықтарында болады, бұл кристалдардың орташа мөлшерін ұлғайтуға және жіңішке түйіршіктелген құрамы бар кристал өнімдерін алуға ықпал етеді.

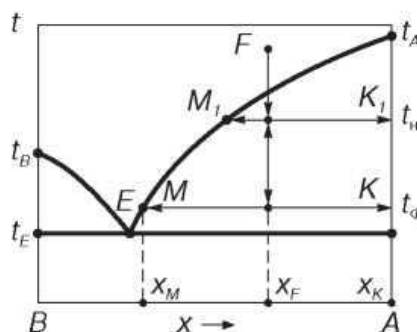
Бір реттік шоғырлану үдерісінің принципіалды схемасы өнім суспензиясын ішінара рециркуляциямен 1.4а суретте көрсетілген. Жалпы жағдайда бөлу үдерісі 3 негізгі кезеңнен тұрады: бастапқы ерітіндіні рециркуляциялық суспензиямен (H) араластыру, ерітілген заттың шоғырлануы (Kp) және алынған суспензияны сепарациялау (Ф).

Араластыру сатысында (Н) бастапқы ерітіндіні F фракциялау температурасымен араластыру кезеңіне түсетін рециркуляциялық суспензиямен ($K_2 + M_2$) араластырады. Бастапқы ерітіндінің рециркуляциялаушы суспензиясы бар контактілі жылуалмасу кезінде ондағы кристалдық фазаның ішінара еруі жүреді. Бұл жағдайда кристалдану сатысына (Кр) бағытталатын t_n температурасымен "бастапқы" суспензия ($K_1 + M_1$) алынады. Әрине, рециркуляциялайтын суспензия мөлшері оны бастапқы ерітіндімен араластыру кезінде алынған "бастапқы" суспензияда кристалдық фазаның белгілі бір мөлшері болатындай етіп таңдалуы тиіс.

а



б



а — процестің принциптік схемасы; б — фазалардың тепе-теңдік диаграммасында процестің бейнесі.

1.4 Сурет - Өнім суспензиясын ішінара рециркуляциямен шоғырлану

Шоғырлану сатысында (Кр) бастапқы суспензия t_n температурасынан $t_Ф$ температурасына дейін салқындатылады, нәтижесінде өнімдік суспензия алынады. Бұл суспензияның бір бөлігін ($K + M$) бөлу сатысына ф, ал екінші бөлігін ($K_2 + M_2$) араластыру сатысына Н жібереді. Бұл ретте К концентрациясы бар x_K кристалды фаза және x_M концентрациясы бар М аналық алынады. Бұл процесс фазалардың тепе-теңдік диаграммасында 1.4, б суретте көрсетілген.

Эвтектикалық түзуші қоспалардың бөлінуіне байланысты сипатталған үдерістің теориялық талдауы [39, 40] жүргізілді, ал [31] -де кристалдануы кристалды гидраттардың пайда болуына әкелетін күрделі су-тұз жүйелерінің бөлінуіне қатысты ұқсас талдау жүргізілді. Талдау нәтижесінде бөлу өнімдерінің шығымдылығы мен құрамын анықтауға мүмкіндік беретін теориялық тәуелділіктер алынды, сонымен қатар «бастапқы» суспензиядағы кристалл фазасының берілген мазмұнын қамтамасыз ететін рециркуляция коэффициентін есептеуге арналған теңдеулер алынды. Алынған тәуелділіктерді

пайдаланып, кейбір бинарлы қоспалардың бөліну үдерісіне әртүрлі параметрлердің әсері зерттелді.

Талдау бастапқы суспензиядағы кристалдық фазаның берілген құрамы кезінде бастапқы ерітіндінің температурасы мен кристалдау сатысындағы ерітіндінің суыту температурасының жоғарылауы рециркуляция коэффициентінің ұлғаюына әкелетінін көрсетті. Бастапқы ерітіндінің концентрациясы жоғарылаған кезде ұқсас көрініс байқалады.

Суспензияның рециркуляциясы коэффициентінің шамасы ерітілген зат пен еріткіштің жылу физикалық және тепе-теңдік қасиеттеріне де байланысты. Осылайша, кристаллогидраттарды құрайтын жүйелер үшін негізгі технологиялық параметрлердің рециркуляция коэффициентінің шамасына әсері кристаллогидраттарды құрмайтын жүйелерге қарағанда едәуір күшті әсер етеді. Бұл кристаллогидраттардың пайда болуы кристалдану салаларының қысқаруына әкеледі.

Ерітінділерден заттардың массалық кристалдануы кезінде алынатын суспензиядағы ϕ_k кристалдық фазасының құрамы әдетте 20-30% құрайды [4, 5]. Сирек жағдайларда ϕ_k 35-40% - ға жетеді. Бұл кристалды фазаның маңызды мазмұнында суспензияны араластыру қиындауына және жүйеде жылу тасымалының қарқындылығы төмендейді. Бұдан басқа, ϕ_k үлкен мәндерінде кристаллизаторлардан суспензияны түсіру және оны одан әрі сепарациялау сатысына тасымалдау қиынға соғады.

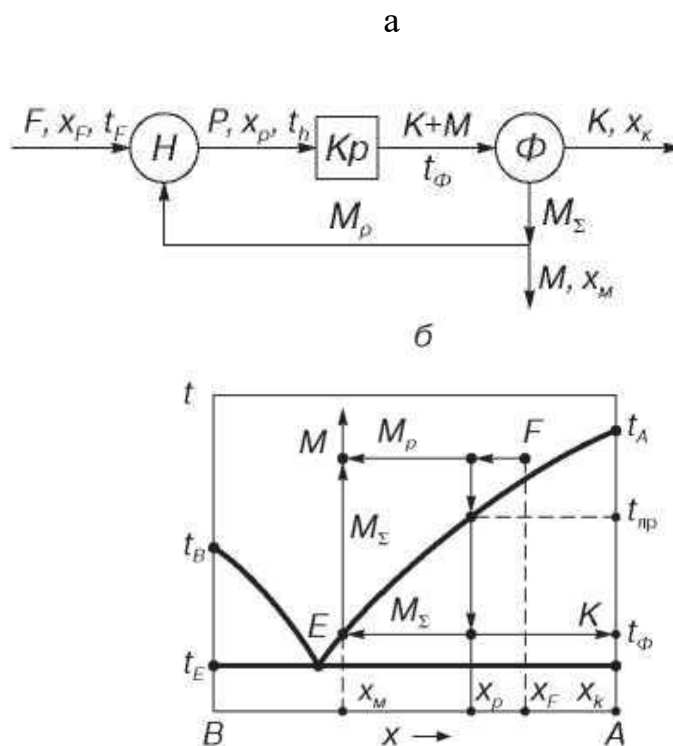
Сонымен қатар, 30-40% - дан астам ϕ_k ұлғаюының мүмкін еместігі мақсатты өнімдердің шығуын төмендетеді және көп сатылы қайта кристалдау сызбаларын қолдануға мәжбүр етеді. Бұл жағдай әсіресе кристаллогидраттар жүйесінде пайда болған кезде жиі орын алады, нәтижесінде шоғырланудың фазалық өрістерінің ұзындығы айтарлықтай азаяды.

Кристалды өнімдердің шығуын едәуір ұлғайтуға болады, заттардың кристалдануы ерітінділерден жартылай рециркуляциясымен [18, 30]. Мұндай үрдістің принципті схемасы және фазалардың тепе-теңдік диаграммасында оның бейнесі 1.5 суретте келтірілген.

Бұл процесс сондай-ақ 3 негізгі кезеңнен тұрады: бастапқы ерітіндіні рециркуляциялаушы аналықпен (Н) араластыру, кристалдану сатысы (Кр) және алынған кристалды суспензияны (Ф) бөлу сатысы. Бөлу келесідей жүзеге асырылады. x_F концентрациясы және t_F температурасы бар F бастапқы ерітіндісі фракциялау температурасы кезінде Ф өнімдік суспензияның бөліну кезеңінен келіп түсетін M_p рециркуляциялайтын аналық материалмен араласатын t_F араластыру кезеңіне беріледі.

F бастапқы ерітіндісі ағынының шығыстарына және M_p рециркуляциялаушы аналыққа, сондай-ақ олардың Н араластыру сатысында температурасына байланысты екі жағдай байқалуы мүмкін. Егер F және M_p ағындарын араластыру кезінде алынатын қоспаның температурасы t_n оның қанығу температурасынан жоғары болса, онда алынған ерітінді қанықпаған күйде болады. Егер араластыру нәтижесінде алынған ерітіндінің температурасы t_n оның қанығу температурасынан төмен болса, онда мұндай араластыру кезінде

"бастапқы" суспензия түзе отырып, нәтиже беретін ерітіндінің ішінара шоғырлануы болады.



1.5 Сурет - (а) аналық сұйықтықты циркуляциялау арқылы шоғырлану үдерісінің сызбалық диаграммасы және (б) фазалық диаграммасындағы тепе-теңдік

Аналық сұйықтықты циркуляциялау арқылы шоғырлану үдерісіне теориялық талдау жасалды [19, 20]. Сонымен қатар оның тиімділігіне түрлі факторлардың әсері анықталды.

1.3.3 Тізбекті шоғырлану

Бұл үдерісті мерзімді және жартылай үздіксіз режимдерде жүргізуге болады [5, 14].

Периодтық режимде бастапқы қоспаның белгілі бір мөлшері алдымен кристаллизаторға түседі, содан кейін ол біртіндеп салқындатылады. Бұл жағдайда қалыптасатын кристалл фазасы кристаллизатордан шығарылады немесе ол келесі массаны тасымалдауға қатыспайтындай күйде болады. Фракцияның бұл түрі салқындатылған беттерде кристалдану кезінде, сондай-ақ бағытты шоғырлану кезінде жүзеге асырылады.

Фазалық тепе-теңдік жағдайындағы үдерісті жүргізу үшін сұйық фазаның құрамы теңдеумен сипатталады

$$x_M = 1 - (1 - x_F)(M/F)^{\alpha+1}, \quad (1.8)$$

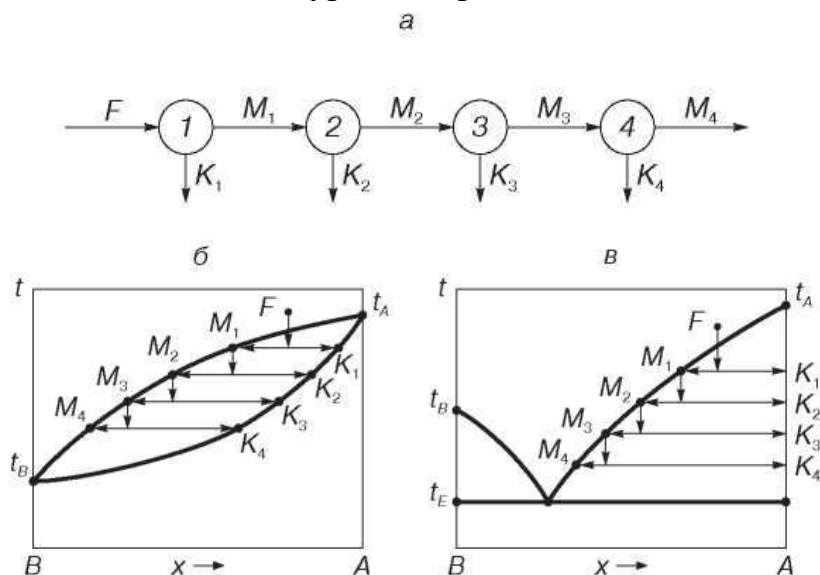
мұндағы α - тепе-теңдікті бөлу коэффициенті.

(1.8) теңдеуді төмен қоспалар концентрациясының аймағында қарастырылатын үдерісті есептеу үшін қолдануға болады. Жартылай үздіксіз жұмыс режимінде бөлу былайша жүзеге асырылады. Периодтық режимдегідей бастапқы қоспаның белгілі бір мөлшері бастапқыда кристаллизаторға жүктеледі. Әрі қарай бөлінген кристалды өнім кристаллизаторға сұйықтық фазасының мөлшері бөлу үдерісінің барлық ағымында қалатындай етіп үзіліссіз қосылады. Жүктеме нәтижесінде пайда болған кристалды өнімнің концентрациясы көрсетілген мәннен төмен болғанша жалғасады. Бұл үдерісті теориялық талдау нәтижелері [47] келтірілген.

1.3.4 Көп сатылы шоғырлану

Көбінесе біртекті және дәйекті шоғырлану үдерістері затты қоспадан тазартудың қажетті дәрежесін қамтамасыз етпейді немесе мұндай бөліну кезінде мақсатты өнімдердің шығымдылығы төмен болады. Мұндай жағдайларда әдетте көп сатылы қайта кристаллизацияның әртүрлі схемалары қолданылады [4, 5, 17]. Бұл бөлінудің қарапайым нұсқасы - аналық сұйықтықтың бойымен немесе кристалдық фазаның сызығы бойымен тізбектелген шоғырлану.

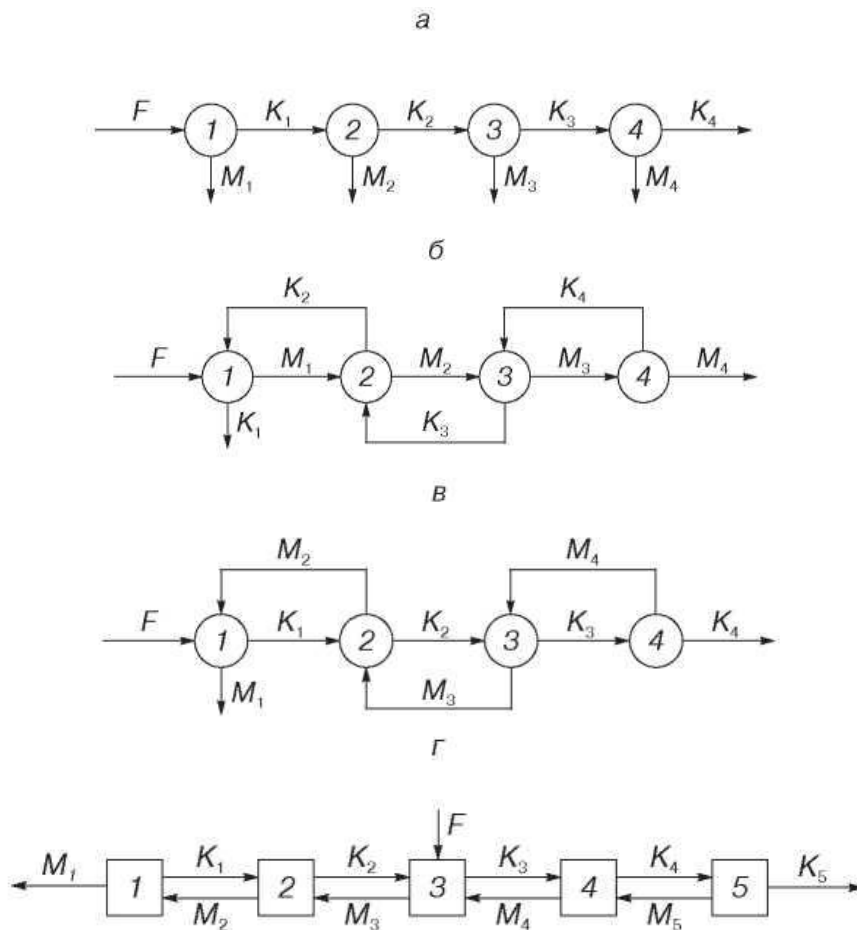
Аналық сұйықтық желісі бойымен қайта шоғырлану мақсатты компоненттің соңғы аналық сұйықтықтан экстракциялану дәрежесін жоғарылату үшін қолданылады 1.6 суретте көрсетілген.



1.6 Сурет - (а) аналық сұйықтық сызығы бойымен тізбектелген қайта шоғырланудың сұлбасы және (б және в) фазалық диаграммаларындағы тепе-теңдік

Бұл жағдайда бастапқы F қоспасы бірінші сатыдағы кристаллизаторға түседі, онда K кристалдық фракциясы және M_1 аналық ликері алынады. Соңғысы екінші сатыда қайталама кристалдануға ұшырайды. Бұл жағдайда аналық сұйықтық M_2 және кристалды K_2 фазасы түзіледі. M_2 аналық сұйығы одан әрі қайта кристалдануға ұшырайды. n кезеңдері болған кезде, n кристалды фракциялар және бір қорытынды M_n аналық сұйықтығы, әдетте, жоғары балқытылатын компоненттің құрамы төмен болады. Бұл қайта кристаллизация схемасы эвтектикалық құраушы қоспаларды қатты күйдегі компоненттердің өзара өзара ерігіштігі кезінде бөлу үшін қолданылады, бұл кезде суспензияда қатты фазаның көп болуына байланысты бір фракция процесі қиын болған кезде қолданылады.

Жоғары тазалықтың кристалды фазасын алу үшін әр кезеңнен кейін аналық ликерлерді іріктеу арқылы кристалдардың бойымен дәйекті кристаллизация қолданылады (1.7, а-сурет). Бұл бөлу нәтижесінде n сатысында әр түрлі композициялар мен аналық кристалды фаза жоғары балқитын компонентпен байытылған.



а — кристалл сызығы бойынша; б — кристалл фракциясын рециркуляциясымен; в — аналықтарын рециркуляциясымен; г-нүктелерге қарсы бөлінген кезде

1.7 Сурет - Көп сатылы қайта кристалдану схемалары

1.4 Кристалды суспензияларды бөлу

Шоғырлану үдерісінің тиімділігі аналық сұйықтықтың кристалды фазадан бөлінуінің толықтығына тікелей байланысты [1, 3, 5, 10]. Бөліп алынатын жүйелердің бөліну әдістеріне және физика-химиялық қасиеттеріне байланысты түсірілген аналық сұйықтық мөлшері кристалды өнім массасының 2-ден 50% -на дейін болуы мүмкін. Көптеген теориялық және тәжірибелік жұмыстар әр түрлі параметрлердің аналық ерітіндінің кристалды фазадан бөлінуінің толықтығына әсерін зерттеуге арналған [22, 26]. Осылайша, кристалдар мөлшерінің ұлғаюымен және аналық ерітіндінің тұтқырлығы мен беттік керілуінің төмендеуімен аналық ерітіндінің мөлшері азаятындығы анықталды [5, 80].

Сұйық фазаны кристалдардан бөлу үшін тұндыру, сүзу, центрифугалау және престоу қолданылады [2, 5, 24]. Суспензиялардың бөлінуі көбінесе нәтижесінде пайда болған кристалды фазаны кейінгі жуумен біріктіріледі.

Гравитациялық күштердің әсерінен кәдімгі қондыру әдетте тиімсіз және көбінесе суспензияны қоюдың алдын-ала сатысы ретінде қолданылады. Бұл жағдайда, белгілі бір әсерден кейін, анықталған аналық ерітінді декантсыздандырылады. Бұл үдеріс термостатталған жағдайларда қалыптың өзінде жүзеге асырылады. Кейде бұл үдеріс суспензияларды сүзгілеуге дейін болады. Әдетте, бөлінген (қалыңдатылған) қатты фазада еркін ағу нәтижесінде көп мөлшерде аналық ерітінді қалады [1, 5], бұл бөліну тиімділігін айтарлықтай төмендетеді.

Сұйықтықтарды нақтылау және суспензияларды бөлу үшін бірқатар жағдайларда центрифугациялық тұндыру қолданылады, әсіресе суспензиядағы қатты фазаның шамалы құрамы бар тұтқыр ерітінділерден ұсақ кристалдарды бөлу үшін [38].

Кристалды суспензияларды бөлу үшін көбінесе сүзудің әртүрлі әдістері қолданылады, оларды қолдану 5-25% кристалды өнімдердегі аналық ерітіндінің қалдық мөлшеріне қол жеткізуге мүмкіндік береді [18, 26].

Аналық ерітіндіні кристалдық фазаға түсіру механизмі әртүрлі болуы мүмкін [5, 10, 20]. Фильтрация кезінде сүзгіден өткізгіштерде кеуекті кристалды қабат пайда болатындығы белгілі, онда аналық сұйықтық капиллярлық күштермен ұсталады. Аналық ерітіндіні әдеттегі фильтрация кезінде шығару іс жүзінде мүмкін емес жұқа қабат түріндегі адсорбциялық күштер арқылы кристалдардың бетінде сақталуы мүмкін.

Мұны кристаллдарды жуу арқылы жасауға болады [16, 3]. Кристалдану процесінде кристалдар көбіне бірге «кристалды агрегаттар» түзіледі [3, 5]. Бұл агрегаттардың ішінде әдетте аналық ерітіндімен толтырылған жабық қуыстар бар. Сонымен қатар, кристаллдың біркелкі өсуіне, жылу және механикалық әсерге байланысты кристалдарда жарықтар мен кеуектер жиі пайда болады, оларда аналық ерітіндінің де айтарлықтай мөлшері сақталуы мүмкін.

Сүзілген және кристалдардың сүзілген қабатын жуу ұзақтығының артуы аналық сұйықтықтың түсуін азайтады және сәйкесінше бөлу үдерісінің тиімділігін арттырады [5, 16, 21].

Фильтр центрифугалары кристалды суспензияларды бөліп алу үшін кеңінен қолданылады [24, 38]. Олар тұндырғыш резервуарлармен және сүзгілермен салыстырғанда нақты өнімділікті едәуір арттыруға және аналық сұйықтықтың кристалды фазадағы қалдық мөлшерін 1-3% -ға дейін төмендетуге мүмкіндік береді. Іс жүзінде үздіксіз және партиялық центрифугалар қолданылады.

Пакеттік центрифугалық бөлу кезінде үдеріс әдетте екі кезеңнен тұрады. Бірінші кезеңде аналық кристалдары арқылы сүзіледі, ал екінші кезеңде қалған аналықты кристалдардан сығып аламыз. Бөлу үдерісі көбінесе таза еріткіш немесе сұйылтылған ерітіндімен кристалды фазадан қосымша жуумен аяқталады [24].

Кейде аналық сұйықтықты кристалды фазадан бөліп алу үшін сығымдау процесі қолданылады. Бөлудің бұл әдісі әсіресе мұздату кезінде жиі қолданылады [24]. Бөлу үдерісінде кристалдар тығыздалады және аналық сұйықтық 7–60 МПа қысым кезінде механикалық түрде ығыстырылады. Бұл процесті жүзеге асыру үшін поршеньдік және бұрандалы престер қолданылады [5, 10, 24]. Бұл әдіс әдетте концентрацияланған суспензияларды бөлу үшін қолданылады [24, 39].

Түсірілген аналық ерітіндіні кристалдардан тиімді бөлу үшін дистилляциялық шоғырланудың немесе дистилляция балқымасының аралас үдерістерін қолдану ұсынылады [11, 15]. Олар үш фазалы тепе-теңдік кристалдары-балқу аймағында өтеді, бұл аналық ерітіндіні вакуум астында булану арқылы бөлуге мүмкіндік береді.

Жоғарыда айтылғандай, кристалды суспензияларды бөлу кезінде бөлінген кристалды фаза жиі жуылады, бұл нәтижесінде алынған өнімдердің тазалығын едәуір арттырады [10, 24]. Мұндай үдерістің тиімділігі ағынның жылдамдығына, жуу сұйығының құрамына және температурасына байланысты. Жуу кезінде кристалды өнімнің біршама жоғалуы орын алатынын атап өткен жөн. Бөлу үдерісінің тиімділігін арттыру үшін жуу кезеңі кейде арнайы жуу бағандарында жүзеге асырылады [5, 24], онда кристалды фаза мен жуу сұйықтығы кері ағыммен қозғалады.

1.5 Ерітінділердің фракциялық шоғырландыру әдістері

Фракциялық шоғырлану алуан түрлі әдіс-тәсілдермен және оны жүзеге асыру әдістерімен ерекшеленеді [4, 5, 14]. Ең көп тарағандары төменде қысқаша талқыланады.

Ерітінділердің булану шоғырлануы кезінде еріткішті ішінара дистилляциялау арқылы суперсатурацияға қол жеткізіледі [1, 9, 10, 12]. Мұндай процесс кейде изотермиялық шоғырлану деп аталады, өйткені бұл жағдайда ерітіндінің булануы тұрақты температурада жүзеге асырылады [3]. Буландырғыш шоғырлану температураға байланысты емес заттар үшін тиімді.

Олардың дизайны тұрғысынан буландыратын кристаллизаторлар әдеттегі буландырғыштарға ұқсайды, оларды кристаллды суспензия розеткасымен толықтырады. Әдетте мұндай кристаллизаторлар жылыту камерасынан, сепаратордан, айналым құбырынан және кристалды сепаратордан тұрады [2, 3, 9, 10, 51]. Бұл жағдайда буланатын кристаллизаторлар ішкі немесе сыртқы жылыту камерасына ие болуы мүмкін. Көбінесе буландырғыш кристаллизаторлар үздіксіз режимде жұмыс істейді.

Буландырғыш шоғырлану кезінде ерітінді немесе кристалды суспензия, әдетте, ішкі немесе сыртқы цикл бойымен жүреді. Бұл жағдайда айналымды ерітінді қыздыру камерасында қайнау температурасына дейін қызады. Алынған бу-сұйық қоспасы сепараторға түседі, онда ерітіндіден екінші бу бөлінеді. Еріткішті ішінара дистилляциялау нәтижесінде ерітіндінің суперсатурасына қол жеткізіліп, кристалдану процесі жүреді. Сепаратордан өсіп келе жатқан кристалдар аналық сұйықтықпен бірге айналым түтігі арқылы суспензия қалыңдатылған кристалл сепараторға жіберіледі. Соңғысы аппараттардан алынып, сүзілуге беріледі. Тазартылған аналық ерітіндіні бастапқы ерітіндімен бірге жылыту камерасына жіберіледі.

Жылу алмасу беттерінің беткі қабаттарының алдын алу үшін қыздыру камерасының түтіктеріндегі ерітіндінің жылдамдығы кемінде 2 м/с болуы керек [2, 3, 10, 12]. Осындай жылдамдықты қамтамасыз ету үшін ерітіндінің мәжбүрлі айналымы әдетте осьтік сорғылардың көмегімен қолданылады [2, 3]. Егер толып кетудің алдын алу мүмкін болмаса, онда қыздыру камерасы мезгіл-мезгіл жуылады.

Кристаллдардың біртекті құрамы бар өрескел кристалды өнімді алу үшін кристалл өсуіне арналған арнайы секциялармен жабдықталған буландырғыш кристаллизаторлар қолданылады (кристалл өсірушілер). Бұл бөлімдерде кристалдардың сұйық күйде қосымша өсуі белгілі бір мөлшерде болады [10, 12, 21].

Көбінесе буланған шоғырлану көп жағдайлы қондырғыларда жүзеге асырылады [2, 3, 10, 21]. Мұндай қондырғыларда жаңа жылыту буы тек бірінші ғимараттың жылыту камерасына беріледі. Кейінгі денелерді жылыту алдыңғы денелердің қайталама буларының көмегімен жүзеге асырылады. Сонымен қатар денелердегі қысым біріншісінен соңғы денеге дейін біртіндеп төмендейді. Соңғы корпустар әдетте вакууммен жұмыс істейді. Соңғы корпустың екінші буы барометрлік конденсаторға бағытталған. Бастапқы шешім бірінші корпусқа түседі, ал дайын суспензия соңғы корпустан түсіріледі. Бұл үдерісті

ұйымдастыру ерітінділерден заттардың кристалдануы үшін энергия шығынын едәуір төмендетеді.

Алынған қайталама булардың жылуын тиімдірек пайдалануға мүмкіндік беретін әртүрлі жылу сорғыларын қолдану арқылы буландыратын шоғырлану үдерісінде энергия шығынын едәуір азайтуға болады. Мұндай үдерістерге теориялық талдау жасалды [13,14].

Буланған кристаллизаторлардың жұмысы туралы толық ақпарат монографияларда келтірілген [13, 21].

Буландырғыш шоғырлану. Бұл шоғырлану үдерісі сыртқы жылу кірісінсіз жүзеге асырылады, қысымды төмендету арқылы еріткіш бөлігінің адиабатикалық булануын, яғни өздігінен булануды тудырады [1, 7, 12, 13]. Бұл жағдайда ерітіндінің физикалық қызуы еріткішті буландыру үшін жұмсалады, бұл оның қалдық қысыммен ерітіндінің қайнау температурасына дейін салқындауына әкеледі. Бұл жағдайда супертурация концентрацияның жоғарылауымен де, температураның төмендеуімен де қол жеткізіледі. Буланған еріткіш мөлшері әдетте ерітіндінің жалпы салмағының 10-15% құрайды.

Вакуумдық кристаллизаторлар жоғары өнімділікпен ерекшеленеді, сондықтан олар көбінесе ірі тонналы өндірістерде қолданылады, мысалы, минералды тыңайтқыштар өндіру [2, 3, 12, 21]. Мұндай кристаллизаторлардың артықшылығы сонымен қатар ерітіндінің бүкіл жұмыс көлемінде біркелкі толтырылуы болып табылады. Бұл құрылғының ішкі беттерінің беткі қабаттарының түсу ықтималдығын айтарлықтай төмендетеді.

Вакуумдық кристаллизаторларда жылу тасымалдайтын беттердің болмауы оларды кез-келген коррозияға төзімді материалдардан жасауға мүмкіндік береді [3]. Бұл жағдай көбінесе кристалдану жабдығын таңдауда шешуші мәнге ие болады. Мұндай құрылғылар мерзімді және үздіксіз режимде жұмыс істей алады.

Вакуумдық кристаллизаторлар әртүрлі құрылымдық дизайнымен ерекшеленеді [1,9,10,12]. Мұндай кристаллизаторларда әдетте кристалданатын ерітіндінің ішкі немесе сыртқы айналым тізбектері болады, бұл құрамына біркелкі кристалды өнімдер алуға мүмкіндік береді. Бұл жағдайда циркуляция осьтік немесе центрифугалық сорғылардың көмегімен жүзеге асырылады. Дөрекі кристалды өнімдерді алу үшін, буландыратын сияқты, вакуумды буландыратын кристаллизаторлар арнайы бөлімдермен жабдықталған, онда кристаллдар белгілі бір мөлшерде сұйықтықта өседі [51,52,53].

Вакуумдық кристаллизация қондырғыларының маңызды құрамдас бөлігі вакуумды құруға және ұстауға арналған жабдық болып табылады [2, 3, 9]. Мұндай жабдыққа жер үсті және байланыс конденсаторлары, вакуумдық сорғылар, барометрлік құбырлар, гидравликалық құлыптар және т.б. жатады. Беттік конденсаторлар қалыптың өзінде де, қашықтан да орналасуы мүмкін. Эжекторлы бу ағынды сорғылары әдетте вакуумдық сорғылар ретінде қолданылады [2, 3].

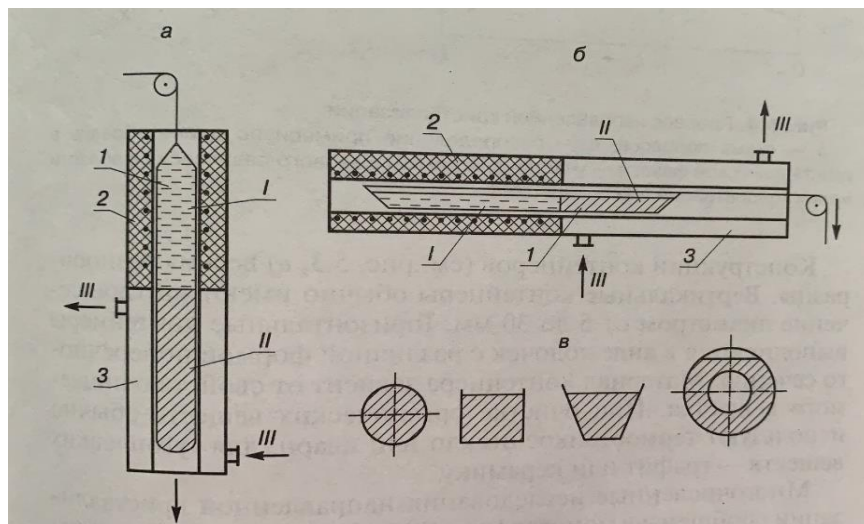
Көп тонналы өндірістерде раковиналардың саны 3-тен 24-ке дейінгі көп қабатты вакуумдық шоғырлану қондырғылары жиі қолданылады [1, 11, 21]. Бұл

жағдайда денелердегі қысым бірінші денеден екіншісіне дейін біртіндеп төмендейді. Беттік конденсаторлар әр корпустың жоғарғы бөлігіне орнатылады. Қыздырылған бастапқы ерітінді бірінші корпусқа құйылады, онда ол қайнап, өздігінен буланғаннан кейін осы корпустағы қалдық қысымға сәйкес температураға дейін салқындатылады. Алынған суспензия, денелердегі қысымның айырмашылығына байланысты екінші денеге түсіп, ол қайтадан жартылай буланып кетеді және т.б., нәтижесінде пайда болған кристаллизат (соңғы суспензия) барометрлік құбыр арқылы соңғы денеден шығарылады. Булар корпустардағы барлық конденсаторлардан жүйелі түрде өтетін суық сумен конденсацияланады. Ағындардың мұндай ұйымдастырылуы кристалдану процесі үшін энергия мен салқындатқыш суды тұтынуды едәуір төмендетеді [2, 3, 10].

Вакуумдық шоғырлану кезіндегі кристалды өнімнің шығымдылығын, басқа әдістердегідей, материалдық және жылу баланстарының теңдеулерін бірлесіп қарастырудан анықтауға болады [3]. Вакуумдық шоғырлану қондырғыларының жұмыс параметрлерін есептеудің ерекшеліктері [3, 10, 38,21] келтірілген.

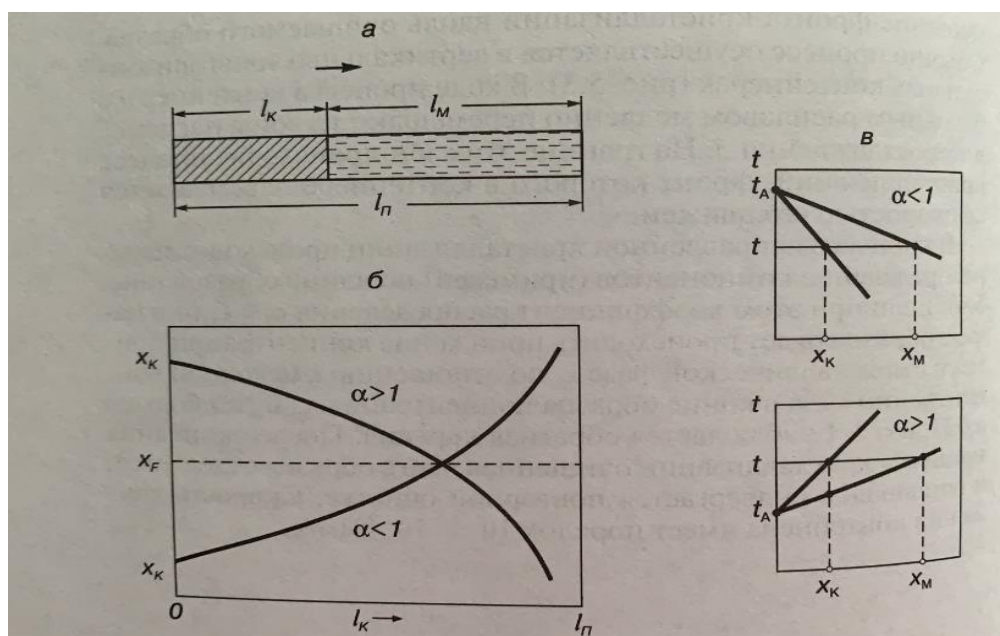
1.5.1 Бағытталған шоғырландыру

Бағытталған шоғырландыру аз мөлшердегі заттарды қоспалардан терең тазарту үшін кеңінен қолданылады [54,58]. Бағытталған шоғырландырудың бұл әдісінің артықшылығы оның салыстырмалы әмбебаптылығы, яғни бір қондырғыда әртүрлі заттарды тазарту мүмкіндігі болып табылады. Кемшіліктері - бұл процестің жиілігі және төмен өнімділік. Бағытталған шоғырландырудың бірнеше нұсқалары ұсынылды [54,57]. Олардың барлығы бағытты тудыратын фазалық шекарадан жылуды алуға негізделген және тазартылған үлгі бойымен шоғырландыру алдыңғы жағына кедергі келтіреді. Әдетте процесс тік немесе көлденең контейнерлерде жүзеге асырылады (1.8-сурет). Үдеріс барысында бастапқы балқымасы бар 1 контейнер 2-жылыту аймағынан салқындату аймағына 3-ке баяу жылжиды. Осы аймақтардың шекарасында шоғырландыру үдерісі жүреді, оның алдыңғы жағы оның қозғалыс жылдамдығымен қозғалады. Бағытталған шоғырлану үдерісінде үлгінің ұзындығы бойынша компоненттер (қоспалар) қайта бөлінеді (1.9-сурет). Егер бөлу коэффициенті $\alpha > 1$ болса, онда сынаманың басында кристалды фазада x қоспасының концентрациясының бастапқы концентрациясы x_k төмендейді, ал сынаманың соңында x_k концентрациясы x_F -тен жоғары болады. $\alpha > 1$ үшін қарама-қарсы сурет байқалады. Шоғырлану үдерісі аяқталғаннан кейін үлгінің тазартылған бөлігі бөлініп, ал қалған бөлігі қайта тазартылуға ұшырайды. Ыдыстың жылдамдығы шамамен 10^{-2} - 10^{-3} мм / с.



1.8 Сурет - Бағытталған шоғырлануға арналған аппараттардың схемасы

а - тік; б - көлденең; в - контейнерлердің пішіні; I / жылыту; II - кристалдық фаза; III -хладагент; 1 - контейнер; 2- балқу аймағы; 3 - салқындату аймағы



1.9 Сурет - Бағытталған шоғырлану үдерісі

а - технологиялық сызба; б - қоспаның үлгі ұзындығы бойымен кристалды фазаға үлестіру; в - контейнер салу аймағындағы фазалық тепе-теңдік диаграммасының бөлімдері шамамен $\alpha < 1$ және $\alpha > 1$ шоғырлануы

Контейнерлердің дизайны (1.9, а-сурет) әр түрлі. Тік контейнерлерде әдетте диаметрі 5-тен 30 мм-ге дейінгі дөңгелек қима болады. Көлденең ыдыстар әртүрлі көлденең пішінді қайықтар түрінде жасалады. Ыдыстың материалы тазартылатын заттың қасиеттеріне байланысты. Органикалық

заттарды тазалау кезінде әдетте отқа төзімді графит немесе керамика үшін ыстыққа төзімді әйнек немесе кварц қолданылады. Бағдарлы кристалданудың көптеген зерттеулері монографияларда жинақталған [54,58]. Бұл үдерісті сипаттау үшін бірқатар теориялық модельдер ұсынылды. Көбінесе мұндай үдеріс тізбектелген кристалдану теңдеулерін қолдана отырып есептеледі.

Бағытталған шоғырлану, фракциялық шоғырланудың басқа әдістері сияқты, заттың бір агрегаттық күйден екінші күйге ауысуы кезінде бірге тұрған фазалардың құрамына негізделген. Бағытталған шоғырлану түрлі органикалық және бейорганикалық заттарды қоспалардан терең тазарту үшін, сондай-ақ әртүрлі заттардың бірыңғай кристалдарын өсіру үшін кеңінен қолданылады. Бағытталған шоғырланудың технологиялық жүзеге асырылуымен бірқатар нұсқалар белгілі, бірақ олардың барлығы жылуды фазалық шекарадан шығаруға негізделген, бұл өз кезегінде тазартылған сынаманың бойымен кристалдану фронтының бағытты қозғалысын тудырады. Бұл қозғалыс (көбінесе тұрақты жылдамдықта) салқындату және жылыту аймақтарын біртіндеп жылжыту арқылы мәжбүр етіледі. Бөлу тиімділігі немесе бағытталған шоғырлану әдістері көбінесе сұйық және қатты фазалардың таралу коэффициентімен анықталады. Бұл жағдайда тепе-теңдік және тиімді бөлу коэффициенттері бөлінеді. Олардың біріншісінің мәні - қоспаны бөлетін тепе-теңдік диаграммасы типі арасындағы компоненттердің қоспасынан затты тепе-теңдік тазартудағы айырмашылық оның құрамымен анықталады. Тиімді үлестіру коэффициентінің мәні кинетикалық параметрлерге де байланысты: кристалдану фронтының қозғалыс жылдамдығы, балқыманың тұтқырлығы, сұйық фазаның араласу қарқындылығы және т.б.

1.5.2 Су ерітінділерін мұздату әдісімен шоғырландыру

Мұздату - фракциялық шоғырландыру әдістерінің бірі [5,15,24,25]. Ол әртүрлі су ерітінділерін шоғырландыру, суды тұщыландыру, Ағынды суларды қоспалардан және т. б. тазарту үшін қолданылады.

Термодинамикалық тұрғыдан мұздату үдерісі қарапайым фракциялық кристалданудан еш айырмашылығы жоқ. Оның ерекшелігі-бұл жағдайда ерітінділерді салқындату кезінде шоғырландыру үдерісі судың кристалдау алаңында жүргізіледі. Мұз кристалдарының пайда болуы кезінде ерітілген заттың жатыр ерітіндісінде болуы артады, соның есебінен ерітінділердің концентрациясы болады.

Ерітінділерді еріту әдісімен концентрациялау нәтижелері (алынған ерітінділердің шығуы және концентрациясы) су жүйесіндегі фазалық тепе-теңдікпен анықталады [24,25]. Еритін заттар ретінде әртүрлі бейорганикалық және органикалық тұздар, қышқылдар, сілтілер, қант, ферменттер және т. б. болуы мүмкін. Бұл ретте ерітінділердің концентрациясының ең жоғары дәрежесіне эвтектиканың шоғырлану температурасына тең фракциялау температурасы кезінде қол жеткізіледі және фазалардың тепе-теңдік

диаграммасындағы эвтектикалық нүктенің жағдайына қатты байланысты болады [24].

Мұздату үдерісі әдетте келесі кезеңдерден тұрады: ерітіндіні шоғырландыру, алынған кристалды суспензияны сепарациялау, кристалды фазаны (мұзды) жуу және оның балқуы[24,25].

Ерітінділерден заттарды шоғырландырудың әдеттегі үдерісі сияқты мұздататын ерітіндіден жылуды жылу алмасу беті арқылы, ерітіндіні сұйық және буланатын хладагентпен араластыру арқылы, вакуумның астында судың кейбір мөлшерін буландыру жолымен, сондай-ақ алдын ала мұздатылған ерітіндіні фракционды балқыту үдерісін пайдалану арқылы өткізуге болады [24,25]. Мұздатудың көрсетілген тәсілдерінің біріншісін әртүрлі тағамдық өнімдерді, сондай-ақ биологиялық белсенді заттардың ерітінділерін шоғырландыру үшін жиі қолданады[24].

Мұздату үдерісін жүргізу үшін кристаллизаторлардың әртүрлі конструкциялары: сыйымдылық, қырғышты, шнекті, бұрандалы, бағанды және т.б. түрлері қолданылады [24,25]. Оның мақсаты мұз кристалдарымен бөлінетін ерітілген заттардың шығынын азайту, тұщыланған судың сапасын арттыру, сондай-ақ үлестік энергия шығынын төмендету болып табылады.

Ерітінділерді мұздату әдісімен бөлуді жүзеге асыру кезінде жұмыстардағы көп сатылы қайта кристалдаудың әр түрлі сұлбалары қолданылады [24,25].

Фракциялық шоғырландырудың басқа әдістері сияқты бағытталған шоғырландыру заттың бір агрегаттық күйден екіншісіне ауысуы кезінде қатар өмір сүретін фазалардың тепе-теңдік құрамдарының айырмашылықтарына негізделеді. Бағытталған шоғырландыру әртүрлі бейорганикалық және органикалық заттарды қоспалардан терең тазарту үшін, сондай-ақ әртүрлі заттардың монокристаллдарын өсіру үшін кеңінен қолданылады. Шоғырландырудың бағытталған технологиялық жүзеге асырудың бірнеше нұсқалары белгілі[24], бірақ олардың барлығы тазартылған үлгінің бойымен шоғырландыру фронтының бағытталған қозғалуын тудыратын фазалар бөлімінің шекарасынан жылуды бағыттауға негізделген. Бұл қозғалу (көбінесе тұрақты жылдамдықпен) салқындату және қыздыру аймақтарын біртіндеп ауыстыру арқылы мәжбүрлі түрде жүзеге асырылады. Затты қоспадан бөлу немесе тазарту тиімділігі кристалдауға бағытталған әдістермен едәуір дәрежеде сұйық және қатты фазалар арасында компоненттерді бөлу коэффициентімен анықталады. Бұл ретте тепе-тең және эффективті бөлу коэффициенттері ажыратылады. Олардың біріншісі мәні бөлінетін қоспаның тепе-теңдік диаграммасының типімен және оның құрамымен ғана анықталады. Ажыратудың тиімсіз коэффициентінің мәні кинетикалық параметрлерге: кристалдау фронтының өзгеру жылдамдығына, балқыманың тұтқырлығына, сұйық араластыру қарқындылығына және т. б. байланысты болып келеді.

1.6 Әдеби шолуды талдау қорытындылары

Төмен температуралы шоғырландыру әдісімен су ерітінділерін шоғырландыру мәселелері бойынша әдебиетті талдау келесі қорытынды жасауға мүмкіндік береді:

- төмен температуралы шоғырландыру үдерістері әртүрлі су ерітінділерін шоғырландыру үшін химиялық, микробиологиялық, тамақ және басқа да салаларда кеңінен қолданылады;
- жарияланымдардың айтарлықтай санына қарамастан, бұл үдеріс теориялық және эксперименттік аспектілерде әлі толық зерттелмеген;
- бөлу үдерісінің тиімділігіне әр түрлі технологиялық факторлардың әсерін анықтауға берілген үдерісті жеткіліксіз эксперименттік зерттеу. Бұл әсіресе алынған кристалды суспензияны бөлу кезеңіне жатады.

2 Бастапқы шикізат және эксперимент жүргізу әдістемесі

2.1 Бастапқы шикізат пен аппараттардың сипаттамасы

Тәжірибе NaCl , NaNO_3 бейорганикалық тұздардың сулы ерітінділерін және табиғи су ерітіндісі - шабдалы шырынын пайдалана отырып жүргізілді.

Су – еріткіш, қалыпты жағдайда сұйық күйде болады .

NaCl (хлорлы натрий). Ас тұзы суда біркелкі ериді, ерігіштігі аз температураға байланысты: ерігіштік коэффициенті NaCl (100 г суға грамм) $+21^\circ\text{C}$ кезінде 35,9 және $+80^\circ\text{C}$ кезінде 38,1 тең.

NaNO_3 (натрий нитраты). Ол өте кең қолданылады және салада таптырмайтын қосылыс болып табылады.

Шабдалы шырыны - бұл табиғи су ерітіндісі, тамақ өнімі.

Шабдалы шырынын физикалық-химиялық және органолептикалық көрсеткіштері:

- Құрғақ заттардың салмақтық үлесі, %: 15.2 ± 0.2
- - Қышқылдығы $0.60 + 0.10\%$ (сусыз лимон қышқылы бойынша)
- -3.6-3.9
- - 20мг/100 мл С витамині
- - Тұтқырлығы 45-75 сек.

Центрифуга. Центрифугалау деп біртұтас немесе сұйықтық үшін өтетін қалқаларды пайдалана отырып, ортадан тепкіш күштер өрісіне біртекті емес жүйелерді бөлу үрдісін айтады. Центрифугалау үрдісі центрифугалар деп аталатын машиналарда жүргізіледі. Центрифуга қарапайым жағдайда тұтас немесе перфорацияланған бүйір қабырғалары бар тік цилиндрлік ротор болып табылады. Білікке бекітілген роторды алмалы- салмалы қақпақпен жабылатын соосты цилиндрлік қозғалмайтын қаптамаға орналастырады. Егер ротор тесілген болса, онда оның ішкі қабырғасына сүзгі мата орналастырылады. Суспензия ортадан тепкіш күштердің әсерінен шөгуге және фугат деп аталатын сұйық фазаға бөлінеді. Шөгінділер роторда қалады, ал фугат одан шығарылады. Тұтас қабырғалары бар тұндырғыш центрифугаларда тұндыру принципі бойынша эмульсиялар мен суспензияларды бөлу жүргізіледі, бұл ретте ауырлық күші ортадан тепкіш күшке ауыстырылады.

Өткізгіш қабырғалары бар сүзгіш центрифугаларда суспензияларды сүзу принципі бойынша бөлу үрдісі жүзеге асырылады , бұл ретте қысымның айырмасының орнына ортадан тепкіш күштердің әрекеті қолданылады.

Жалпы жағдайда сүзгіш центрифугаларда суспензияларды бөлу тұнбаның түзілу, нығыздау және механикалық кептіру сатыларынан құралады. Бұл типтегі центрифугаларда шөгінді шаю да мүмкін.

Сүзгілердегі және сүзгіш центрифугалардағы суспензияларды бөлу процестері айтарлықтай ерекшеленеді. Тұндырғыш центрифугалар сияқты, мұнда ротордың радиусы бойынша өсіп келе жатқан центрден тепкіш күштің және сақиналы қабаттың көлденең қимасының ауданының әсерін атап өту керек, бұл Сүзгіш центрифугалардағы процестерге сүзу заңдылықтарын қолдануға

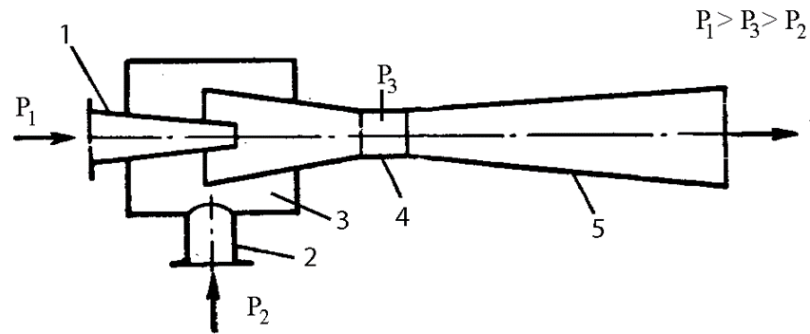
мүмкіндік бермейді . Ортадан тепкіш сүзудің соңғы міндеті сұйық фазасы аз тұнбаны алу болып табылады.

Шөгіндінің пайда болу сатысын талдау кезінде ортадан тепкіш күштер өрісінде оған әсер ететін айтарлықтай қысқыш күштерді ескеру қажет. Осылайша, өнеркәсіптік центрифугаларда сұйықтықтың қысымы $1,5 \text{ МН / м}^2$ (15 атм.), $0,1 \text{ МН / м}^2$ (1 атм.) сүзгілерде. Сондықтан тұнба пайда болған кезде сұйықтықтың ең қарқынды жойылуы орын алады. Бұл ретте үдерістің қозғаушы күші - ортадан тепкіш күш болып табылады. Суспензия ортадан тепкіш күштердің әрекет ету өрісінде бола отырып, дисперсиялық және дисперсиялық фазаларға бөлінеді. Центрифуганың барабаны перфорацияланған, бұл үшін оның қабырғаларына көптеген тесіктердің диаметрі 3-тен 8 мм дейін тесіледі. Суспензияны бөлген кезде мұндай центрифугаларда барабанның ішкі қабырғаларында қатты фаза тұнбаға түсіп, ал сұйық арқылы түзілетін тұнба қабаты електеуден өтіп және сыртқа тесік арқылы әсерінен қысым құрылатын өрісі тепкіш күштер арқылы лақтырылады. Әдетте, қатты фазаның ұсақ бөлшектерінің шығып кетуінің алдын алу үшін фугатпен бірге барабанның ішкі қабырғалары қосымша сүзгішпен жабылады. Мұндай сүзгілер ретінде I...I, 5 мм саңылаулары бар болат табақтан жасалған торлар, сым електері, жаймадан, бөзден, фланельден, керамикалық плиткалардан және т.б. жасалған мата сүзгілері пайдаланылады. Суспензиядағы барлық қатты фаза сүзгіш бетке тұнған кезде және сұйықтық тек тұнба капиллярларында болғанда, тұнба нығыздалатын екінші кезең басталады , және де ондағы сұйықтық ортадан тепкіш күштің әсерінен сығылады. Нәтижесінде тұнба бөлшектері өзара жақындайды.

Үшінші кезең жүйе үш фазалы болған кезде басталады, себебі капиллярлардың сүзгісінен босатылған ауаға енеді. Осы кезеңде сұйықтық тұнба бөлшектерінде капиллярлы және молекулалық күштермен ұсталады. Ортадан тепкіш күштің әсерінен ол біртіндеп сүзгіш қалқаның бағыты бойынша қозғалады. Периодтық әсер ететін сүзгіш центрифугаларда үдеріс осылай жүреді.

Үздіксіз әрекет ететін центрифугаларда, жақсы сығылған тұнба жағдайында тұнба кеуектілігінің азаюына байланысты қабаттың гидравликалық кедергісі күрт өседі. Бұл центрифугалау жылдамдығының айтарлықтай төмендеуіне әкеледі. Сондықтан жекелеген жағдайларда сүзгіш центрифугадағы суспензияны бөлу үдерісінің жылдамдығы қысымның біршама аз айырмашылығы болған кезде сүзгішке қарағанда аз болады. Сондықтан центрифугаларда қатты қысылатын шөгінді беретін суспензияларды әрдайым бөлуге болмайды. Тұнбаның қасиеттерін алдын ала зерттеу керек.

Ағынды сорғы. Ағынды сорғыда (2.1-сурет) сұйықтықты айдау олардың арасындағы тікелей байланыс кезінде жұмыс сұйықтығының (немесе будың) кинетикалық энергиясы есебінен жүзеге асырылады.



1-сопло; 2-сорғыш құбыр; 3-араластыру камерасы; 4-мойын; 5-диффузор

2.1 Сурет - Ағынды сорғының сұлбасы

Жұмыс сұйықтығы қысым астында сопло 1 арқылы беріледі. Шүмектен шыққан кезде ол үлкен жылдамдыққа ие болады және беткі үйкеліс есебінен айдалатын сұйықтықты қысады. 4 мойында жұмыс және айдалатын сұйықтықтар қоспасының жылдамдығы ең үлкен мәнге жетеді. Заң бойынша ағынның (ағынның) статикалық қысымы ең аз болады. Араластыру камерасында және мойында қысымның ауытқуының арқасында сұйықтық 2 құбыр арқылы сорылады. (5-диффузор) ағынның жылдамдығы азаяды, сәйкесінше әлеуетті қысым энергиясы артады, және қысым астындағы сұйықтық айдау құбырына түседі. Ағынды сорғыштарда жұмыс ортасы ретінде айдалатын сұйықтықты бу конденсациясы кезінде пайда болатын сумен араластыруға жол берілетін бу қолданылуы мүмкін. Бұл жағдайда сорғылар бу ағысы деп аталады. Бу сорғыш сорғылар сорғыш-эжекторлар және айдау-инжекторлар болып бөлінеді.

Рефрактометр. Бұл ортадағы жарықтың сыну көрсеткішін өлшейтін аспап. Зерттелетін зат қолданылатын рефрактометрдің негізгі оптикалық компоненті басты призма болып табылады. Ол сыну көрсеткіші жоғары материалдан жасалады, сондықтан ол арқылы өтетін жарық сәулесі үлкен бұрышпен ауытқиды. Линзалар жүйесі арқылы ол градуирленген шеңбер болып табылатын шкалаға енеді.

Сынудың әр түрлі бұрыштарында сәуле шкалада жоғары немесе төмен болады, оның бір бөлігін ашық, ал екіншісін қараңғы қалдырады. Сыну коэффициенті бөлім шекарасының жағдайы бойынша анықталады. Бұл көрсеткіш талданатын ерітіндінің құрамына және оның тығыздығына тікелей байланысты.

Рефрактометрді қолданар алдында оны калибрлеу қажет. Кейбір модельдер бұл үшін арнайы сұйықтықты талап етеді, бірақ негізгі массасы дистильденген су арқылы калибрленуі мүмкін. Аспапты калибрлеу үшін басты призмаға тазартылған судың 1-2 тамшысы жағылады (оны тамшуырмен жасау ыңғайлы).

2.2 Аппараттық-технологиялық схеманың сипаттамасы

2.2 - суретте шоғырлану үдерісінің технологиялық қондырғысы көрсетілген. Шоғырлану екі негізгі түйіннен (циклдерден) тұрады. Кристалдау торабы скрабты кристалдаушы мен өсу резервуарын қамтиды. Пайда болған кристалдар кристаллизатордың қабырғаларынан алынып, кристалдарды мөлшерлерде ("жетілу") ұлғайту үшін қажетті уақытты қамтамасыз ететін өсу камерасына түседі. Кристалдар кристалдану торабында қажетті мөлшерге жеткеннен кейін, олар поршень түріндегі жуу колоннасындағы концентраттан бөлінетін бөлу торабына жіберіледі. Үдеріс бастапқы өнімнің жаңа бөлігін өсу резервуарына енгізуден басталады. Онда өнім кристалдардың суспензиясымен араласады, ол өсу резервуары мен кристаллизатор арасында үздіксіз айналады. Пісіп жеткен кристалды жүзінді шаю бағанасына жіберіледі, онда поршеньдің көмегімен шоғырланған сұйықтық пен мұз кристалдарына бөлінеді.

Концентрацияланған сұйықтық жуу бағанасының түбінен шығарылады, ал жуылған мұз кристалдары колоннаның жоғарғы бөлігінен шығарылады. Мұз кристалдары балқу контурында ериді және қондырғыдан таза су түрінде шығарылады.



2.2 Сурет - Шоғырлану үдерісінің технологиялық қондырғысы

Жуу колоннасының жұмыс істеу принципі:

Толтыру. Толтыру кезеңі поршеньді төмен жылжытудан басталады. Поршень үстіндегі кеңістік кристалдану контурынан суспензиямен толтырылады. Сонымен қатар поршень астындағы аймақтан сұйық қалдық кристалдану контурына қайта шығарылады немесе қондырғыдан концентрат ретінде шығарылады. Поршень жүрісінің циклі төменгі күйде аяқталады.

Фильтрлеу. Енді поршень мен кристалды қабат арасындағы көлем кристалды суспензияға толы. Поршень сұйық фазаны сүзгіш тор арқылы соруға мәжбүр етеді. Кристалдар тор арқылы өтуі мүмкін емес және жуу бағанасында қалады. Поршень өз жүрісін жалғастыруда, қолданыстағы кристалды қабатта кристалдардың жаңа қабаты қалыптасады.

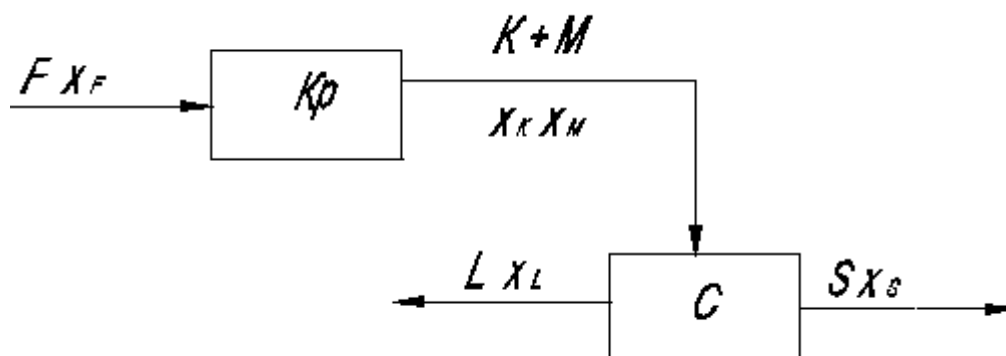
Шаю. Поршень кристалды қабатқа қысым жасайды. Бұл кристалды қабат арқылы қысым айырмашылығын жасайды және балқу контурынан тазартылған сұйықтықты пышақпен диск тесіктері арқылы және кристалды қабат арқылы ағып кетуге мәжбүр етеді. Сұйықтықтың алдыңғы жағы төмен жылжиды.

2.3 Эксперимент жүргізу әдістемесі

Төмен температуралы шоғырландыру үдерісі үшін 2.3-суретте көрсетілген схема қолданылды:

Фракциялық кристалдау әдісімен төмен температуралы концентрациялау екі негізгі сатыдан тұрады: бастапқы ерітіндінің кристалдануы және алынған кристалды суспензияның сепарациясы.

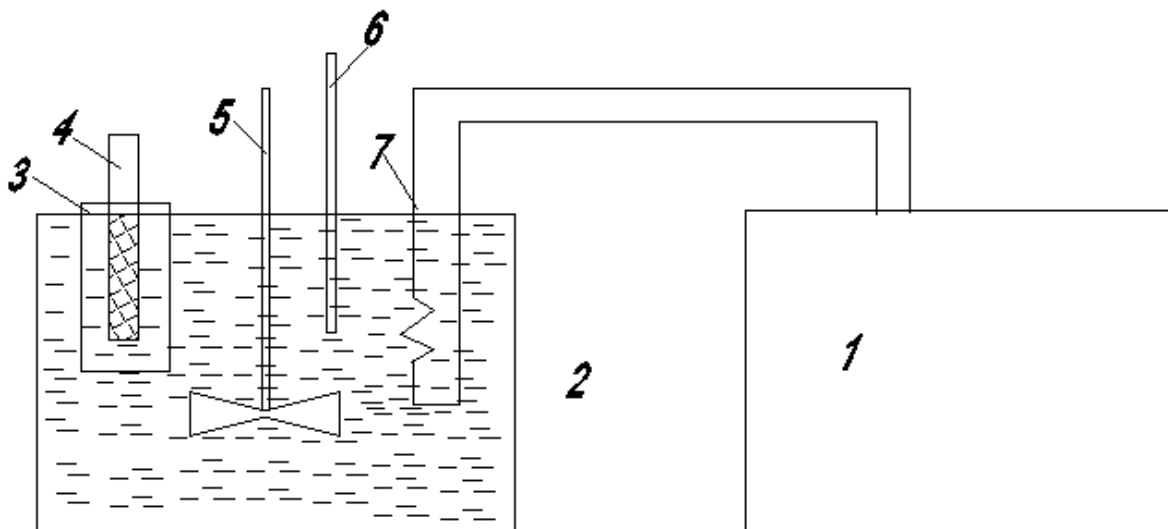
Эксперименттерде шоғырлану сатысы екі жолмен жүргізілді.



2.3 Сурет - Центрифуганы бөлу факторының ротордың айналу жиілігіне тәуелділігі

а) бірінші жағдайда шоғырлану үдерісін минус 12-13°C деңгейінде температура ұстап тұрған мұздатқыш камерада жүргізілді. Салқындату кезеңінің ұзақтығы әдетте 18-24 сағатты құрайды. Осыдан кейін кристалды суспензия бөлінеді.

б) екінші жағдайда тәжірибе зертханалық эксперименталдық қондырғыда жүргізілді (2.3- сурет).



1 - тоңазытқыш қондырғы; 2 - термостат; 3 - кристалдауға арналған ыдыс; 4 - термометр; 5 - араластырғыш; 6 - контактілі термометр; 7-алғашқы хладагентке (фреон) арналған змеевик.

2.4 Сурет - Криоконцентрлеу үдерісін жүргізу үшін орнату схемасы

Құрылғы тоңазытқыш машинадан (1) және аралық хладагентке арналған ультратермостаттан (2) тұрады (2.4-сурет). Сұйық фреонның бірі-тоңазытқыш машиналар арқылы жылан тәрізді термостатқа орналастырылған буландырғышқа түседі (7). Буландырғыштың жылу алмасу беті 0,2 м² құрады, фреонның булануы нәтижесінде аралық хладагенттің салқындауы болады, ол ретінде 50% этиленгликоль су ерітіндісі пайдаланылды. Хладагенттің температурасын реттеу автоматты түрде жүзеге асырылды. Қондырғы тұрақты салқындату температурасында, салқындаудың такипрограммалық режимінде шоғырландыру үдерісін жүргізуге мүмкіндік берді.

Ерітіндіні шоғырландыру диаметрі 35 мм, биіктігі 70 мм, термотөзімді шыныдан жасалған цилиндрлік шыны ыдыста (3) жүргізілді. Кристаллизатор тікелей салқындатқыш агентке батырылды. Шоғырландыру үдерісінде ерітіндінің температурасын өлшеу (4) термометрмен жүргізілді. Шоғырлану кезеңі аяқталғаннан кейін алынған суспензия бөлінді.

в) Сепарация сатысын қарапайым сүзу, вакуумдық сүзу және центрифугалау жүзеге асырды .

Қарапайым сүзу сүзгіш қағаздың көмегімен қарапайым стаканда жүргізілді.

Вакуумдық сүзгілеу қондырғысы Бюхнердің воронкасымен жабдықталған Бунзен колбасында жүргізілді. Сүзгі қалқасы ретінде капрон мата қолданылды. Вакуум ағынды сорғының көмегімен құрылды; ол әдетте 700-730 мм рт бағанды құрады. Суыту сатысынан кейін ерітінді кристаллизатордан құйғышқа түсірілді. Вакуумдық сору есебінен сүзілген аналық және кристалды фаза

алынды, олар өлшенеді және олардың құрамын анықтау үшін талдауға ұшырады.

Суспензияны орталықтан тепкіш бөлу жағдайында WE1 маркалы жаңғыртылған зертханалық сүзгіш центрифуга пайдаланылды.

Центрифуга сүзгіш қалқа бекітілген төрт стаканмен жабдықталған. Центрифуга ротордың айналу жиілігін минутына 500-ден 4000 айналымға дейін өзгертуге мүмкіндік берді. Центрифуга таймермен және тахометрмен жабдықталған. Центрифугалаудан кейін бөлу өнімдері де қалыпты сүзілу жағдайында өлшеніп, талданды.

Бастапқы ерітінділер мен алынған өнімдерді талдау ИРФ-22 термостатирленген рефрактометрiнiң және ОК-102 термостатирленген кондуктометрiнiң көмегімен жүргізілді. Талдаудың дәлдігі 0,01% құрады. Концентрациялар мақсатты (ерітілген) компоненттің салмақтық пайызы түрінде көрсетілген. Ерітінділер мен бөлу өнімдерінің массасы 0,1 г дәлдікпен зертханалық таразыда өлшеу жолымен анықталды.

2.4 Эксперимент нәтижелерін талдау

Бөліну үрдісінің сипаттамасы үшін келесі шамалар қолданылды: концентрацияланған ерітіндінің L , S мұз кристалдары түрінде бөлінген судың шығуы, ϕS кристалды фазасының шығуы; N_L аналық сұйықтығының концентрация дәрежесі, η_L аналығы бар ерітілген затты шығару коэффициенті және M кристалды фазасы бар аналықты қармау коэффициенті.

Кристалдану кезеңінде фазалардың тепе-теңдігіне қол жеткізгенде, ал сепарация сатысында аналық сұйықтығының кристалдық фазадан толық бөлінуі жүреді, кристалдық фазадағы ерітілген заттың құрамы нөлге тең болады. Бұл жағдайда концентрацияланған ерітіндінің және мұз кристалдары түрінде бөлінген судың шығуы сәйкесінше құрайды [8,21]:

$$L = F \cdot \frac{X_F}{X_L} ; \quad S = F \cdot \frac{X_L - X_F}{X_L}, \quad (1.9)$$

мұнда F - бастапқы ерітіндінің шығысы; x_F және $x_L = x_M$ -бастапқы ерітіндідегі және аналықтардағы ерітілген заттың концентрациясы.

Кристалдану сатысындағы фазалардың толық тепе-теңдігін төмен температуралы концентрациялаудың нақты үдерісінде, әдетте, қол жеткізілмейді, ал суспензияны айыру сатысында аналықтың кейбір мөлшерін кристалдық фазамен ұстап алу орын алады[4,8,14,21]. Нәтижесінде кристалды фазамен мақсатты заттың белгілі бір саны кетеді. Бұл жағдайда концентрацияланған ерітіндінің және бөлінген судың шығуын келесі қатынастарды пайдалана отырып есептеуге болады:

$$L = F \cdot \frac{x_F - x_K'}{x_M - x_K'} ; \quad S = F \cdot \frac{x_M - x_F}{x_M - x_K'}, \quad (2.0)$$

мұнда x_K' - алынған кристалдық фазаның нақты концентрациясы.

Төмен температуралы концентрация үдерістерінің маңызды сипаттамасы-мұздату коэффициенті (кристаллдық дәрежесі) болып табылады, ол алынатын суспензиядағы кристалды фазаның салыстырмалы құрамын сипаттайды [8,14,21].

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{x_M - x_F}{x_M}, \quad (2.1)$$

Кристалды өнімнің шығуы (өңделген мұз кристалдары)

$$\varphi_S = \frac{S}{F} = \frac{x_M - x_F}{x_M - x_S}, \quad (2.2)$$

Кристалды өнімнің концентрациясы

$$x_S = m \cdot x_M, \quad (2.3)$$

мұнда m -аналық ерітіндіні кристалды фазамен қармау коэффициенті

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_S}{x_L} = 1 - E, \quad (2.4)$$

мұнда M' - кристалды фазамен басып алынған аналықтың саны.

Ұлғаюымен қатар тазартылған судың шығуы артады және алынған аналық ерітіндісінің концентрациясы артады. Өз кезегінде, φ_S шамасы бөлінетін қоспаның фазалық тепе-теңдігіне, бастапқы ерітіндінің концентрациясына және кристалдану сатысындағы салқындату температурасына (фракциялау температурасына) байланысты.

Төмен температуралы шоғырлану үрдістерін сипаттау үшін, сондай-ақ N_L концентрациясының еселілік коэффициенті (дәрежесі) қолданылады, ол алынған аналықтың концентрациясының бастапқы ерітіндінің концентрациясына қатынасы болып табылады [21].

$$N_L = \frac{x_L}{x_F}, \quad (2.5)$$

N_L шамасы t_f фракциялау температурасына қатты байланысты; оның құрамында ерітілген зат азайған кезде аналықтардағы өсе түседі және N_L коэффициенті шығарылады. Бұл ретте эвтектикаға жақын фракциялау температурасында ең жоғары мәнге ие. Басқа тең жағдайларда бастапқы ерітіндінің концентрациясының төмендеуі концентрация жиілігінің өсуіне әкеледі [8].

Төмен температуралы концентрация үдерісінің тиімділігі, сондай-ақ, бастапқы ерітіндіден алынған бастапқы ерітіндіден бөлінетін коэффициентпен және оның мұз кристалдарымен S ысыраптарын сипаттауға болады [5,8].

$$\eta_L = L \cdot \frac{x_L}{F x_F} ; \quad \eta_S = S \cdot \frac{x_S}{F x_F} , \quad (2.6)$$

Бөлу сатысын бағалау үшін бөлу тиімділігінің коэффициентін қолдануға болады [5]

$$E = \frac{x_L - x_S}{x_L} = 1 - \frac{x_S}{x_L} , \quad (2.7)$$

немесе аналық ерітіндіні кристалды фазамен ұстау коэффициенті

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_S}{x_L} = 1 - E , \quad (2.8)$$

мұнда M' - кристалды фазамен басып алынған аналықтың саны.

3 Төмен температуралы шоғырлану үдерістерін эксперименттік зерттеу

Осы үдерістің бірнеше әдістері эксперименталды зерттелді. Бұл ретте суспензияның бөліну (айыру) сатысының фракциялау тиімділігіне әсерін зерттеуге ерекше көңіл бөлінді.

3.1 Қарапайым сүзу әдісімен төмен температуралы концентрлеуді шоғырландыру

Бұл нұсқада шоғырлану сатысы мұздатқыш камерада жүргізілді, ал айыру сатысы қарапайым сүзу әдісімен жүзеге асырылды.

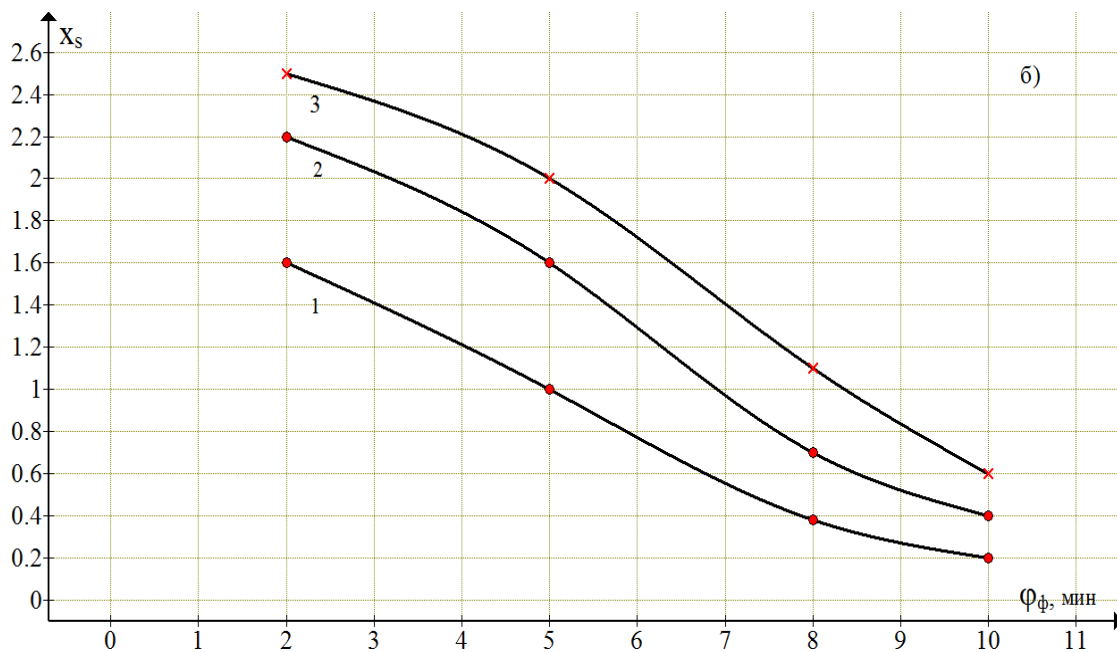
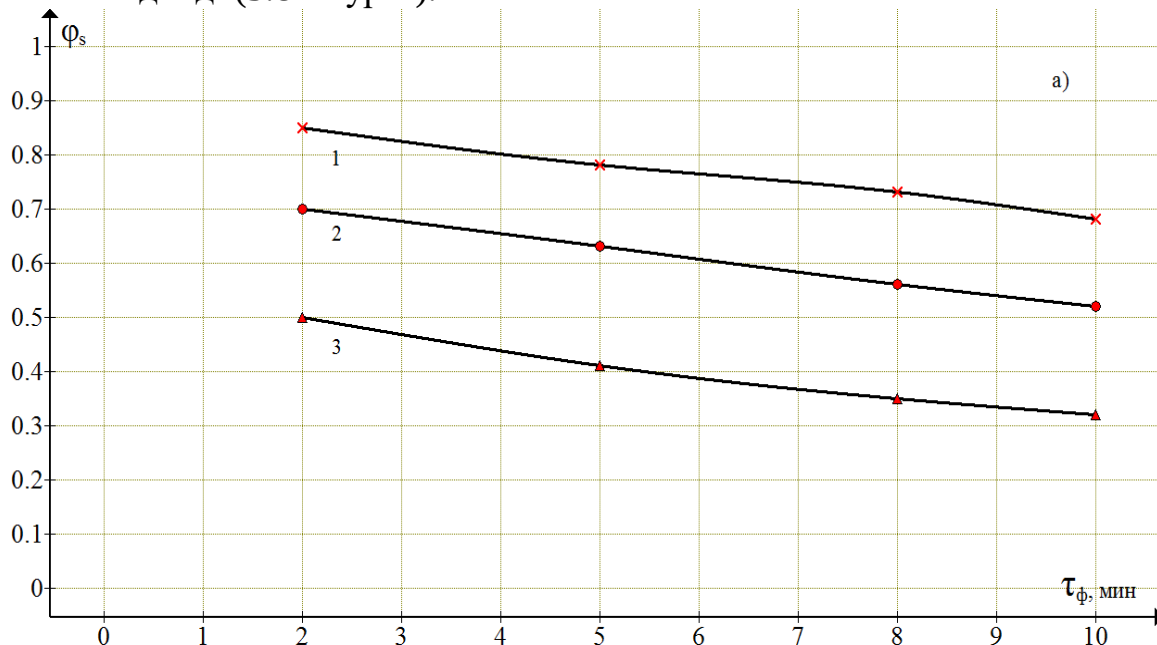
Жүргізілген зерттеулер көрсеткендей, бұл жағдайда үдерістің негізгі технологиялық факторы сүзілу ұзақтығы τ_F болып табылады. Сонымен қатар, су - NaCl жүйесі үшін бөлу үдерісіне τ_F шамасының әсері көрсетілген, ал 3.6 - суретте су - NaNO_3 жүйесі үшін ұқсас мәліметтер көрсетілген. Кезең ұзақтығын арттыру бұл кристалды фракцияның шығымын азайтады ϕ_S (сурет 3.3,а) және тиісінше бөлінген аналық ерітінді шығымды арттырады ϕ_L , (сурет 3.6,а). Бұл екі факторлардың әсерімен байланысты. Біріншіден, τ_F ұлғаюымен аналық ерітіндінің кристалдық фазадан толық бөлінуі болады, ал екіншіден, сүзу үрдісінде сорылатын ауамен байланыс есебінен мұз кристалдарының жартылай балқуы болады. Мысалы, $x_F = 5\%$ NaCl ерітіндісінің бастапқы концентрациясы кезінде сүзілу ұзақтығының τ_F с 0-ден 10 мин-ға дейін артуы ϕ_S 0,23-тен 0,05-ке дейін төмендеуіне әкеледі. Осы себептерге байланысты біз τ_F ұлғайған кезде X_S кристалдарында тікелей компонент концентрациясының төмендеуін аламыз (3.3 б сурет).

Аталған себептерге байланысты кристалды фазаны ішінара балқытқан кезде аналық ерітіндінің сұйылтылуы болады (3.4 а және 3.6 б сурет), демек, оның шоғырлану дәрежесінің төмендеуі (3.4 б сурет) болып табылады. Бұл тұрғыда сүзілу ұзақтығын арттыру τ_F бөлу үрдісінің тиімділігін төмендетеді. Бірақ мұнда басқа факторды да ескеру керек: τ_F өсуімен кристалдық фазамен аналық ерітіндінің, мақсатты заттардың жоғалуы азаяды.

Бөліну үрдісіне бастапқы x_F ерітіндісінің концентрациясы елеулі әсер етеді. Тәжірибелер көрсеткендей, ұлғайту бастапқы концентрациясы кезінде өзге де тең жағдайларда туғызады төмендеуі шығу кристалдық фазаның ϕ_S (3.7 а сурет) және, тиісінше, аналық ерітіндінің шығуын ϕ_L арттырады. Бұл x_F концентрациясының өсуімен t_L қоспасы ликвидусының температурасы төмендеуімен және сәйкесінше, $\Delta t = t_L - \Theta$ шоғырлану үдерісінің қозғаушы күші азаюымен түсіндіріледі.

x_F концентрациясының өсуі сондай-ақ аналық ерітіндінің концентрациясының x_L (3.7 б сурет) және ерітілген затты алу коэффициентінің η_L (3.8 б сурет) заңды артуына әкеледі, бұл ретте N_L ерітіндісінің шоғырлану

дәрежесі төмендейді (3.8 а сурет).



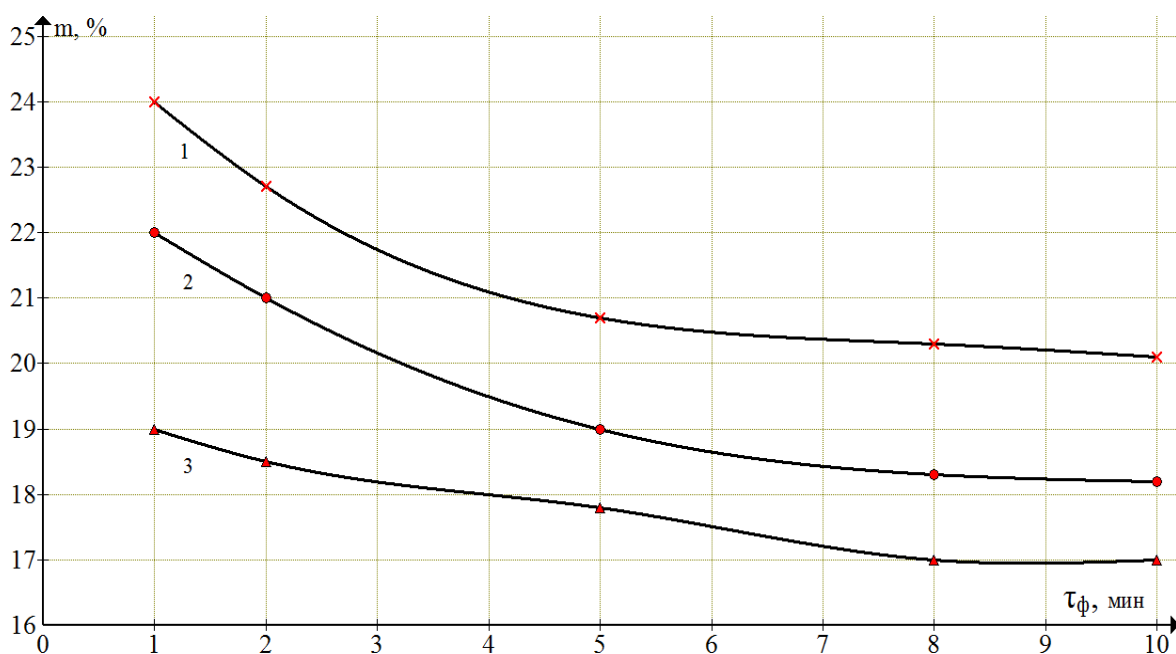
1- $x_F=5\%$ NaCl; 2- $x_F=7\%$; 3- $x_F=10\%$.

3.3 Сурет - Кристалл фазасы кірісінің (а) және оның концентрациясының (б) сұзу сатысының ұзақтығына (су – NaCl жүйесі: $\Theta=-12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) тәуелділігі



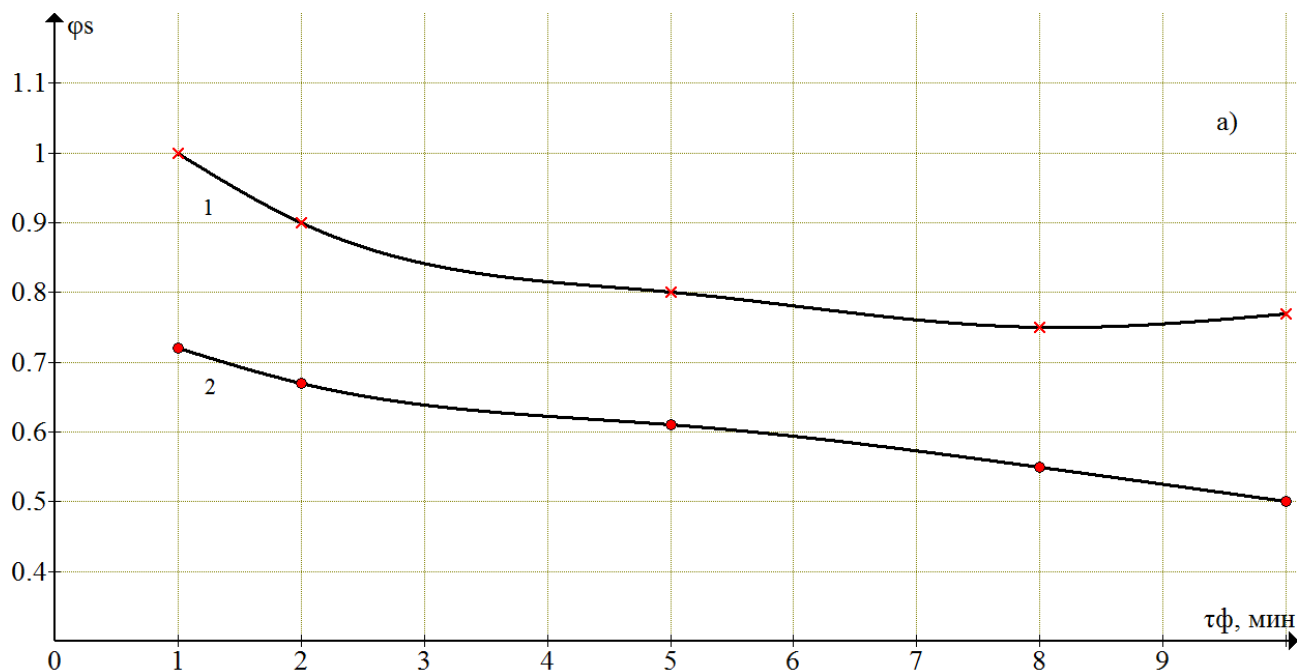
1- $x_F=5\%$ NaCl; 2 - $x_F=7\%$; 3- $x_F=10\%$.

3.4 Сурет - Аналық ерітінді концентрациясының (а) сүзу сатысының ұзақтығына тәуелділігі (жүйе.су-NaCl: $\Theta=-12,5^{\circ}\text{C}$)

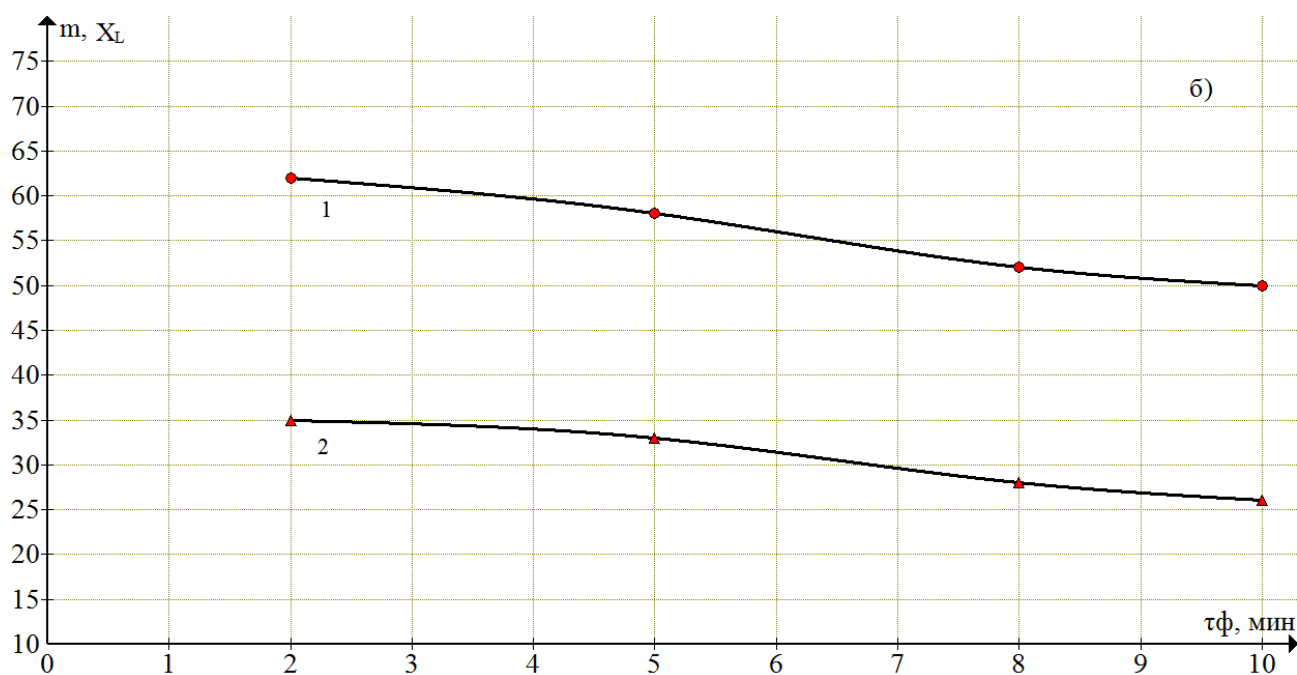


1- $x_F=5\%$ NaCl; 2- $x_F=10\%$; 3 - $x_F=15\%$.

3.5 Сурет - Аналық ерітіндінің сүзу сатысының ұзақтығына тәуелділігі (су - NaCl жүйесі: $\Theta = -12,5^{\circ}\text{C}$)

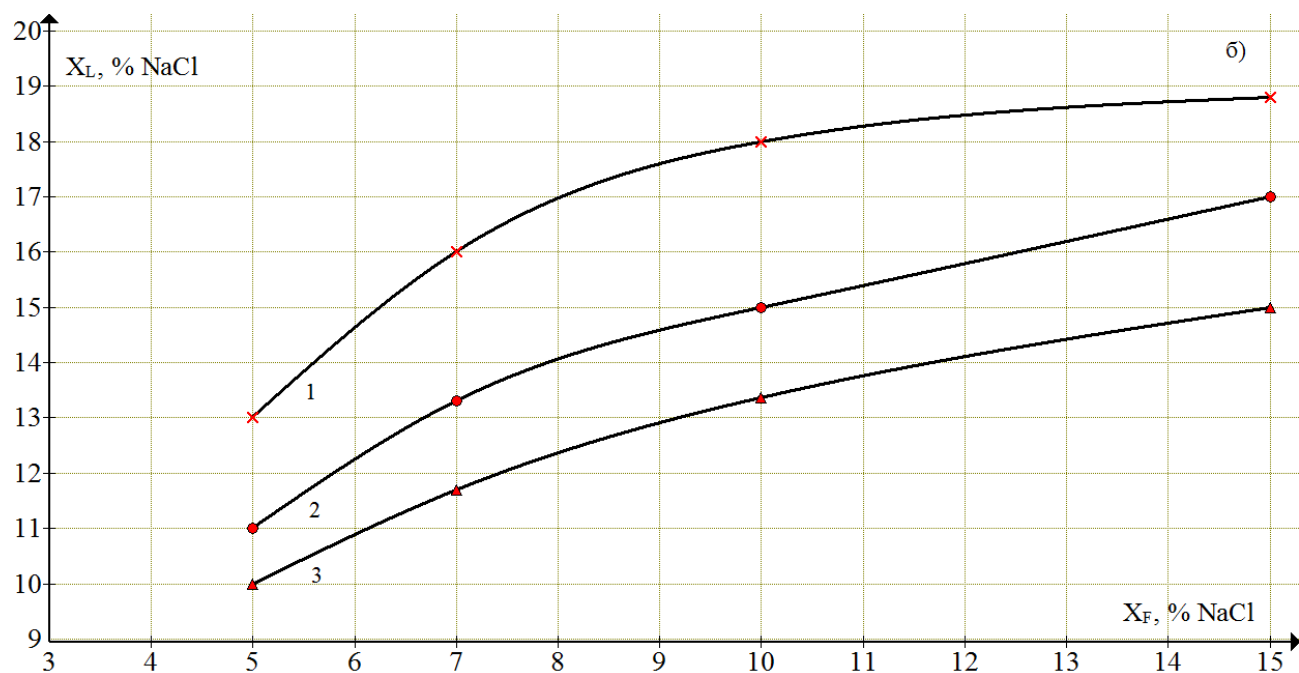
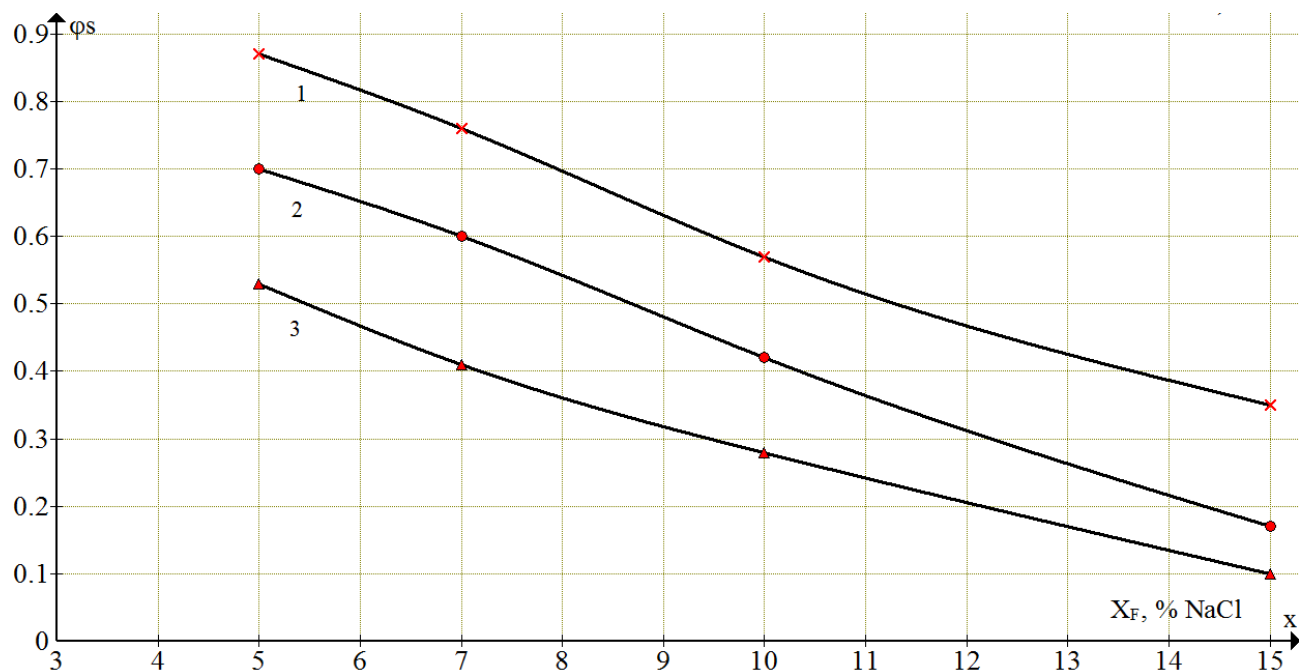


1 - N_L , 2 - ϕ_L .



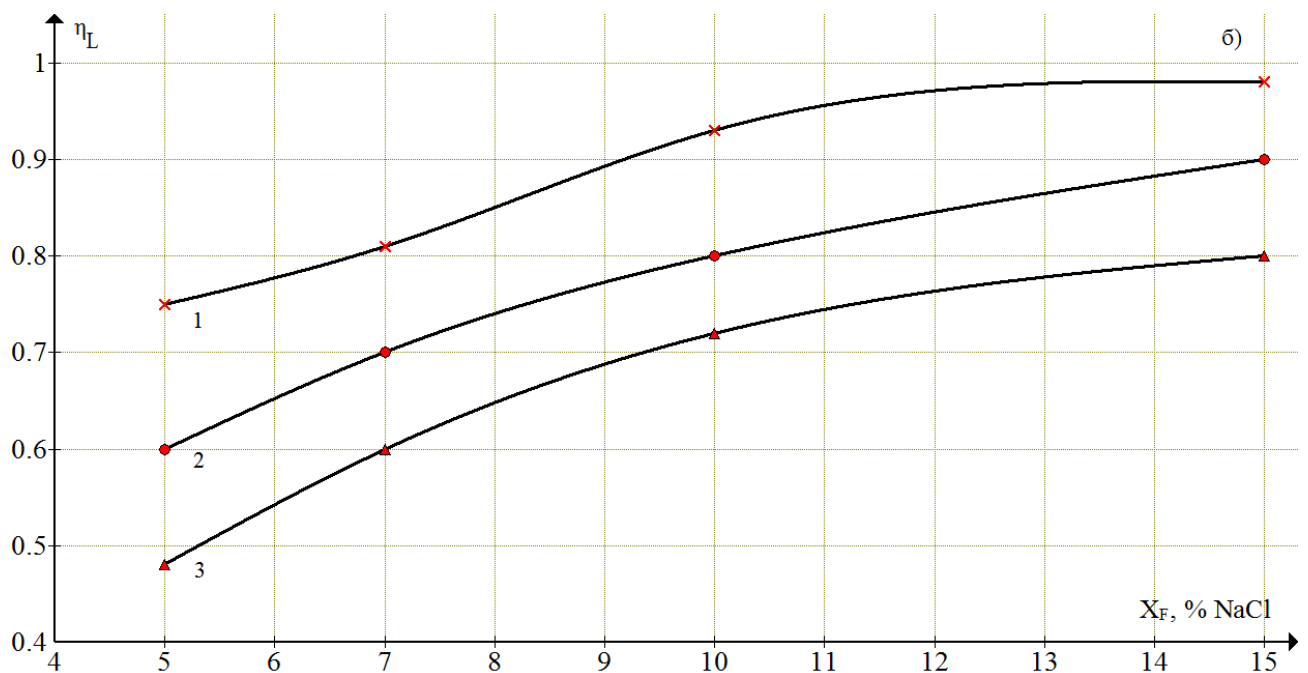
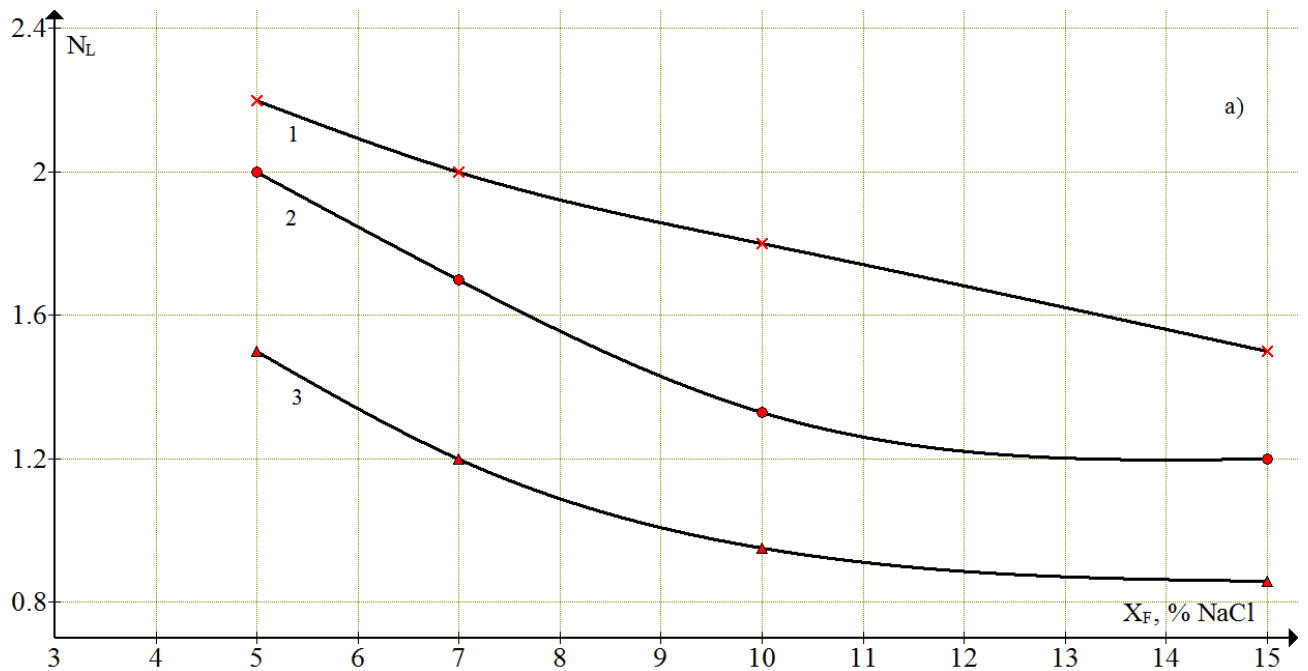
1 - m , 2 - x_L .

3.6 Сурет – Аналық ерітіндінің шығуының ϕ_L тәуелділігі, оның N_L шоғырлану дәрежесі, x_L аналық ерітіндінің концентрациясы және сүзу сатысының ұзақтығына m қармауыштың тәуелділігі
(су- NaNO_3 жүйесі: $x_F = 20\%$)



1- τ_{Φ} =3 мин; 2- τ_{Φ} = 5 мин; 3 - τ_{Φ} = 10 мин.

3.7 Сурет – Кристалдық фаза (а) шығуының және аналық ерітінді концентрациясының (Б) бастапқы ерітіндінің концентрациясына тәуелділігі (су- NaCl жүйесі: $\Theta = -12,5$ °C)



1- τ_F =3 мин; 2- τ_F = 5 мин; 3 - τ_F = 10 мин.

3.8 Сурет – Аналық ерітіндінің шоғырлану деңгейінің (А) және аналық бар мақсатты компонентті алу коэффициентінің (Б) бастапқы ерітіндінің шоғырлануына тәуелділігі (су-NaCl жүйесі: $\Theta = -12,5$ °C)

3.2 Ортадан тепкіш сүзу әдісімен төмен температуралы шоғырландыру

Концентрациялау үрдісінің осы нұсқасында шоғырлану сатысы мұздатқыш камерада жүргізілді, ал алынған суспензияны бөлу сүзгіш центрифуганың көмегімен жүзеге асырылды.

Бұл ретте келесі факторлардың бөліну үрдісіне әсері зерттелді: $\tau_{Ц}$ центрифугалау ұзақтығы, $n_{Ц}$ центрифугасы роторының айналу жиілігі және x_F ерітіндісінің бастапқы концентрациясы.

Су-NaCl жүйесінің бөліну үрдісіне $\tau_{Ц}$ шамасының әсері 3.9 - 3.11a суретте көрсетілген, ал шабдалы шырыны - 3.12-3.14 суретте көрсетілген.

Центрифугалау ұзақтығын ұлғайта отырып, ϕ_S кристалды фракцияның шығысы төмендейді (3.9 - 3.12 сурет). Бұл құбылыс вакуумдық сүзу сияқты екі факторлардың әсерімен түсіндіріледі.

Біріншіден, $\tau_{Ц}$ ұлғайғанда аналықтың кристалдық фазадан толық бөлінуі болады, ал екіншіден, центрифугалау кезінде ротор айналғанда қоршаған ауасы бар сүзгіш стаканدارдың сыртқы жылу алмасуы есебінен мұз кристалдарының жартылай балқуы болады.

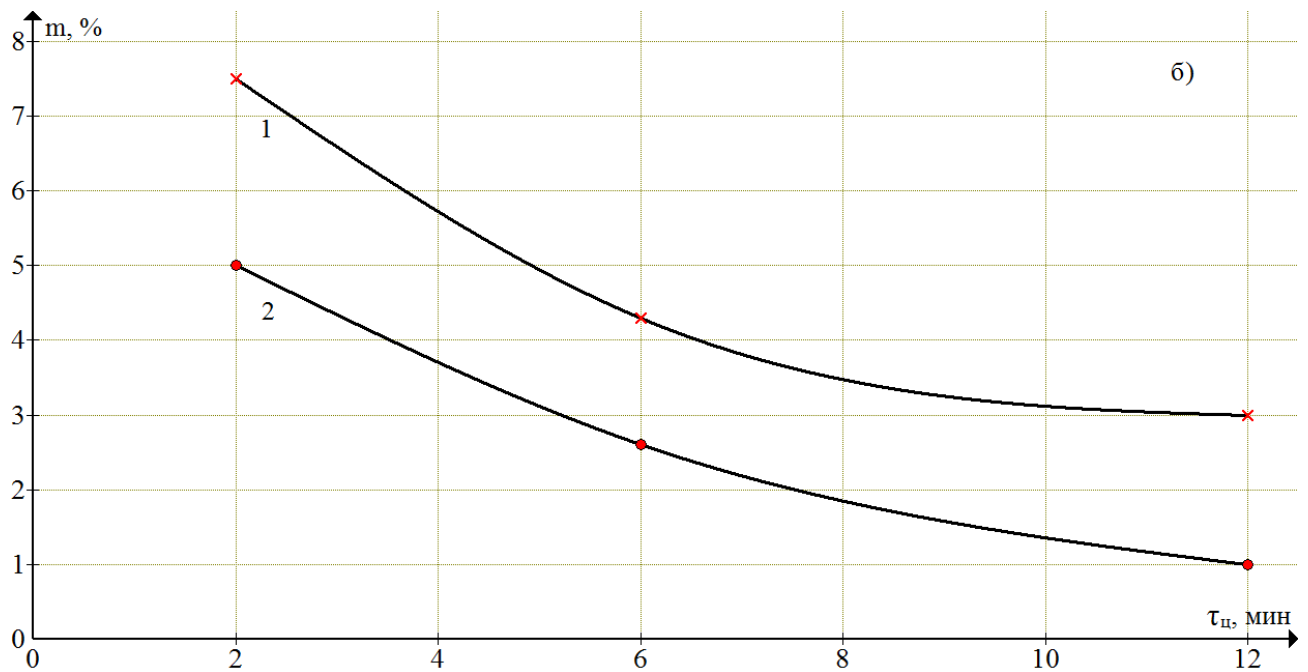
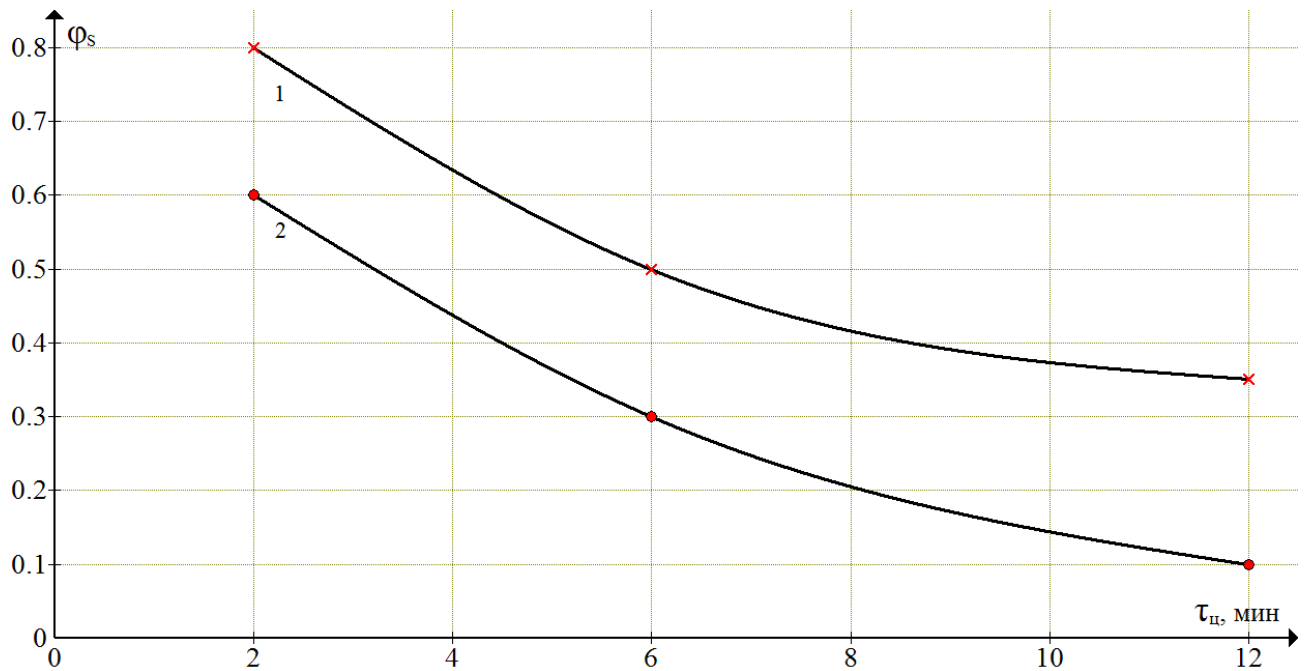
Ұлғайту $\tau_{Ц}$ аналық ерітіндіні шоғырландыру мақсатты компоненттің x_L және кристалдық фаза x_S төмендеуіне әкеледі (сурет 3.10 және 3.13), сондай-ақ N_L өсуіне мақсатты компоненттің коэффициентін η_L аналық ерітіндінің дәрежесін азайту болып табылады (3.11 және 3.14 сурет).

Ортадан тепкіш сүзу кезінде m кристалды фазамен аналық ерітіндіні қармау коэффициентінің шамасы 1-ден 7% - ға дейінгі диапазонда өзгерді, бұл әдеттегі сүзу үшін ұқсас мәндерден айтарлықтай төмен.

Пайдалану кезінде сепарация сатысында центрифугалаудың, сонымен қатар, үрдіс ұзақтығының, ротордың айналу жиілігінің үлкен мәні бар. Жүргізілген тәжірибе көрсеткендей, $n_{Ц}$ ұлғаюы бөліну үрдісіне шамамен τ_S шамасы сияқты әсер етеді. Ротордың айналу жиілігін (бөлу факторын) арттырғанда кристалды фазаның шығысы ϕ_S бірнеше азайтылады (3.1-кесте), бұл мұз кристалдарынан аналық ерітіндінің неғұрлым толық алыстығымен түсіндіріледі.

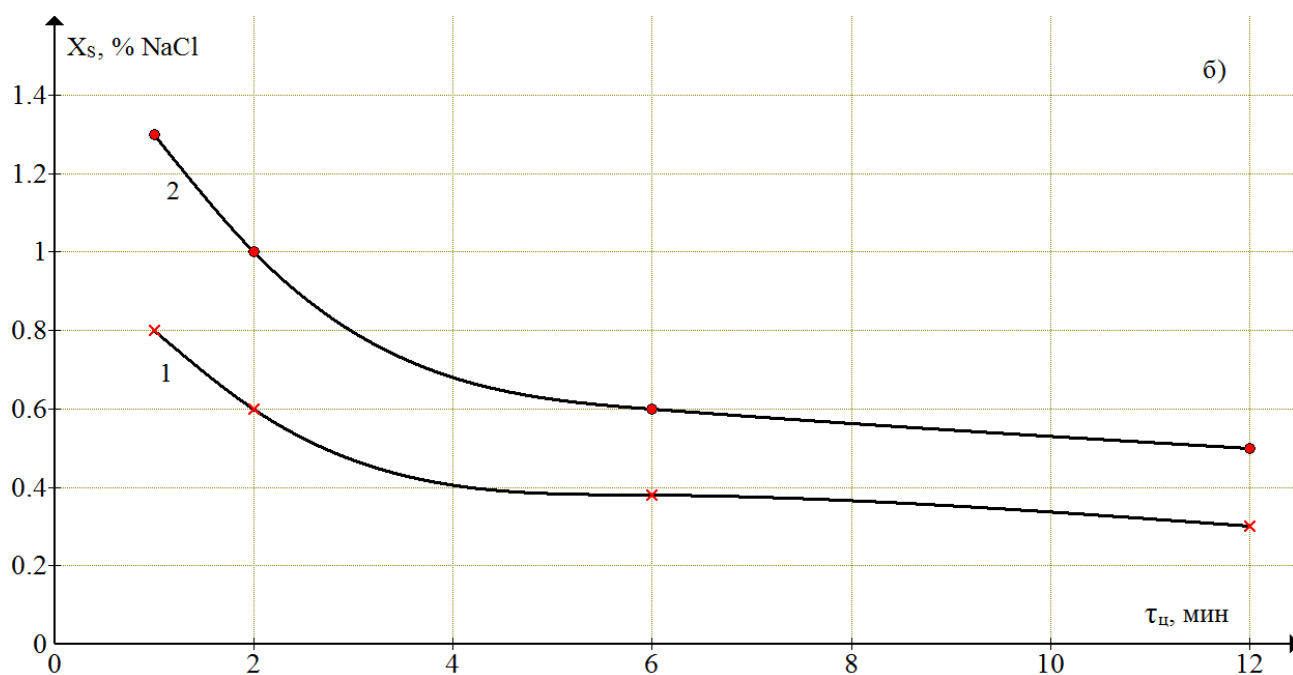
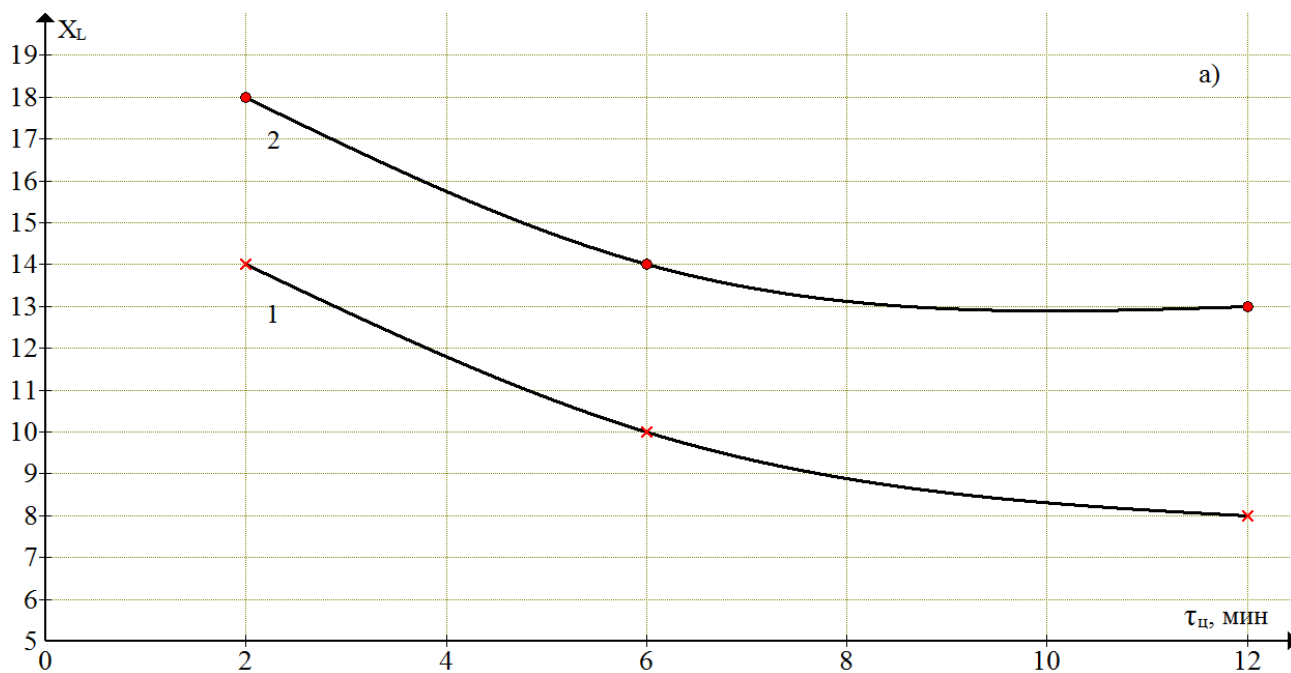
Ротордың айналу жиілігінің жоғарылауы ерітілген затты аналық ерітіндімен шығару коэффициентінің өсуіне әкеледі (3.3-кесте). Бұл әсіресе сұйылтылған ерітінділер аймағында көрінеді.

Сондай-ақ, әдеттегі сүзу сияқты бөлу үрдісіне бастапқы ерітіндінің құрамы күшті әсер етеді. x_F ерітіндісінің бастапқы концентрациясы ұлғайған кезде кристалды фазаның шығуы төмендейді (3.4-кесте). Сонымен бір мезгілде концентрация дәрежесі де төмендейді (3.4-кесте), алайда ерітілген затты шығару коэффициенті жоғарылайды.



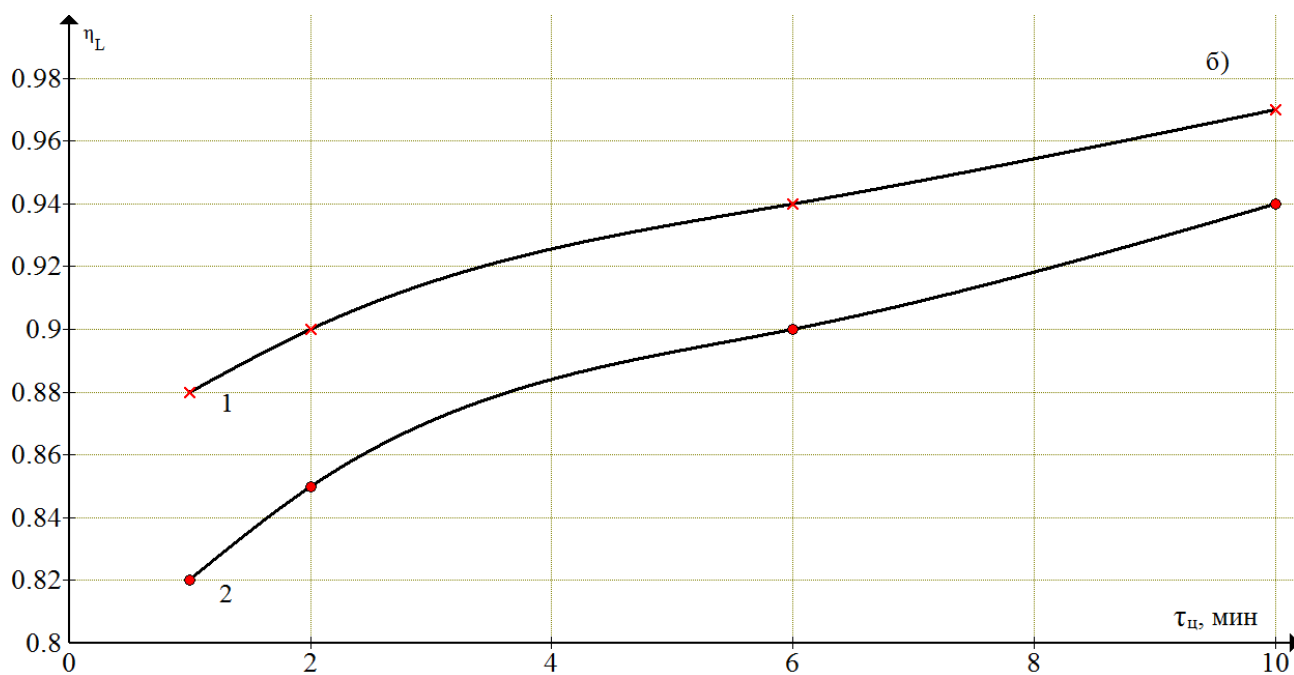
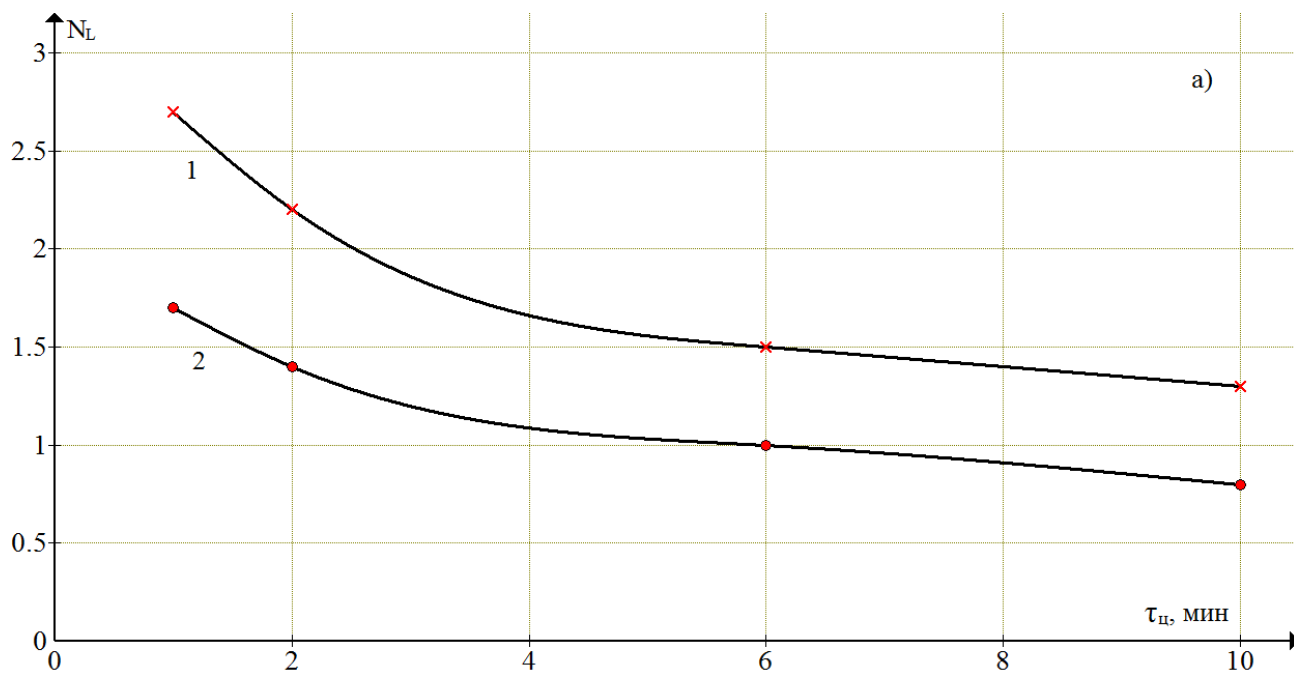
1- x_F = 5 % NaCl; 2- x_F = 10 % NaCl.

3.9 Сурет - Кристалдық фаза шығысының (А) және аналық ерітіндіні қармаудың (Б) сепарация кезеңінің ұзақтығына тәуелділігі (су жүйесі-NaCl: $\Theta = -13,0$ °C; $n_{ц} = 2000$ айн/мин)



1- x_F = 5 % NaCl; 2- x_F = 10 % NaCl.

3.10 Сурет - Аналық ерітіндінің (а) концентрациясының және кристалды фазаның концентрациясының сепарация сатысының ұзақтығына тәуелділігі

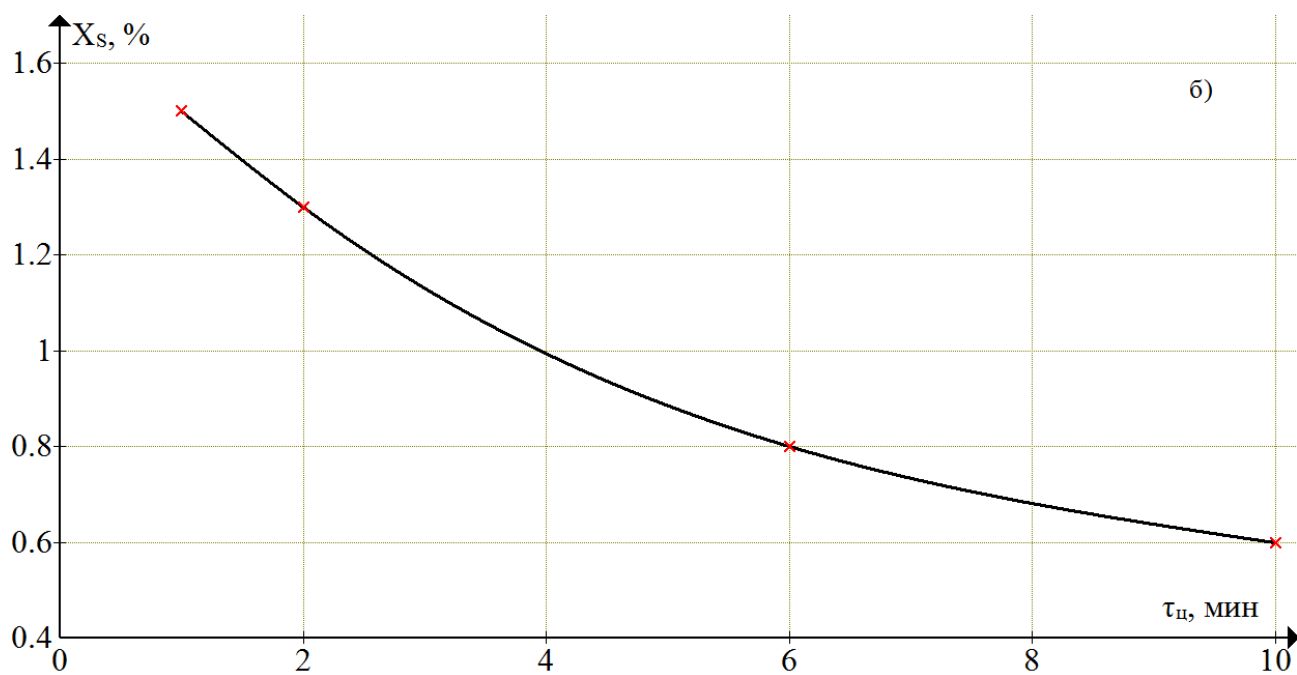
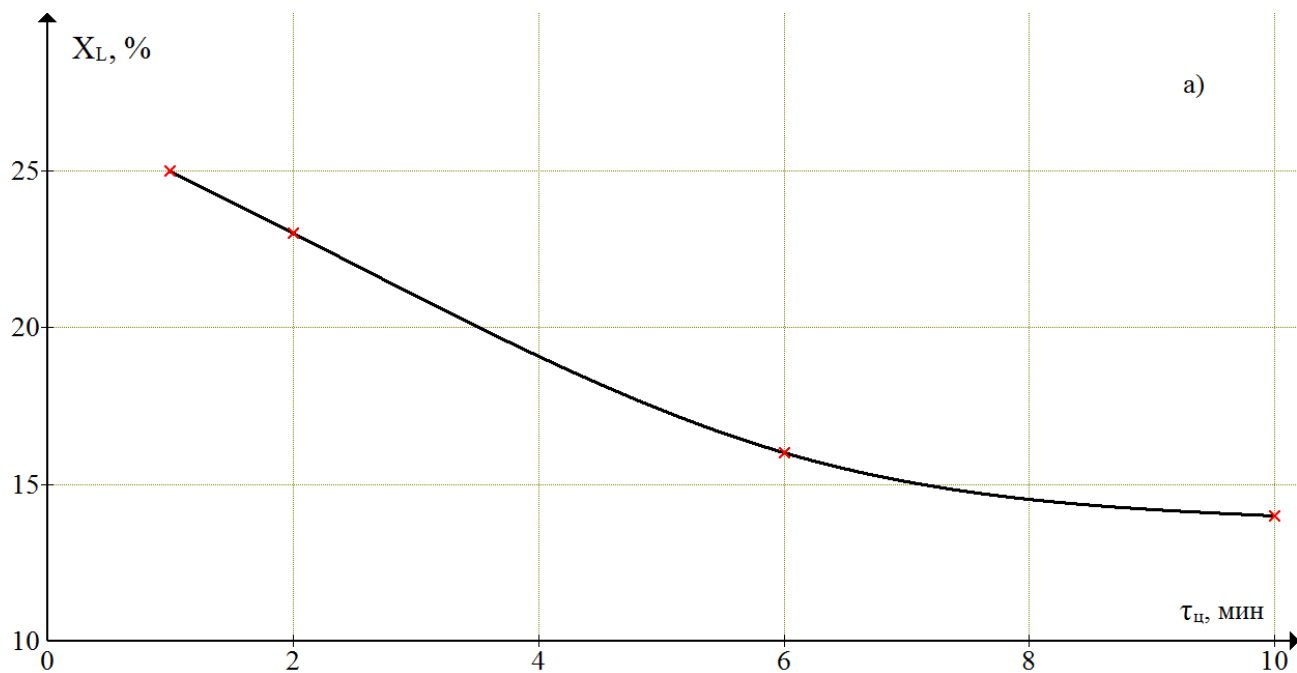


1- x_F = 5 % NaCl; 2- x_F = 10 % NaCl.

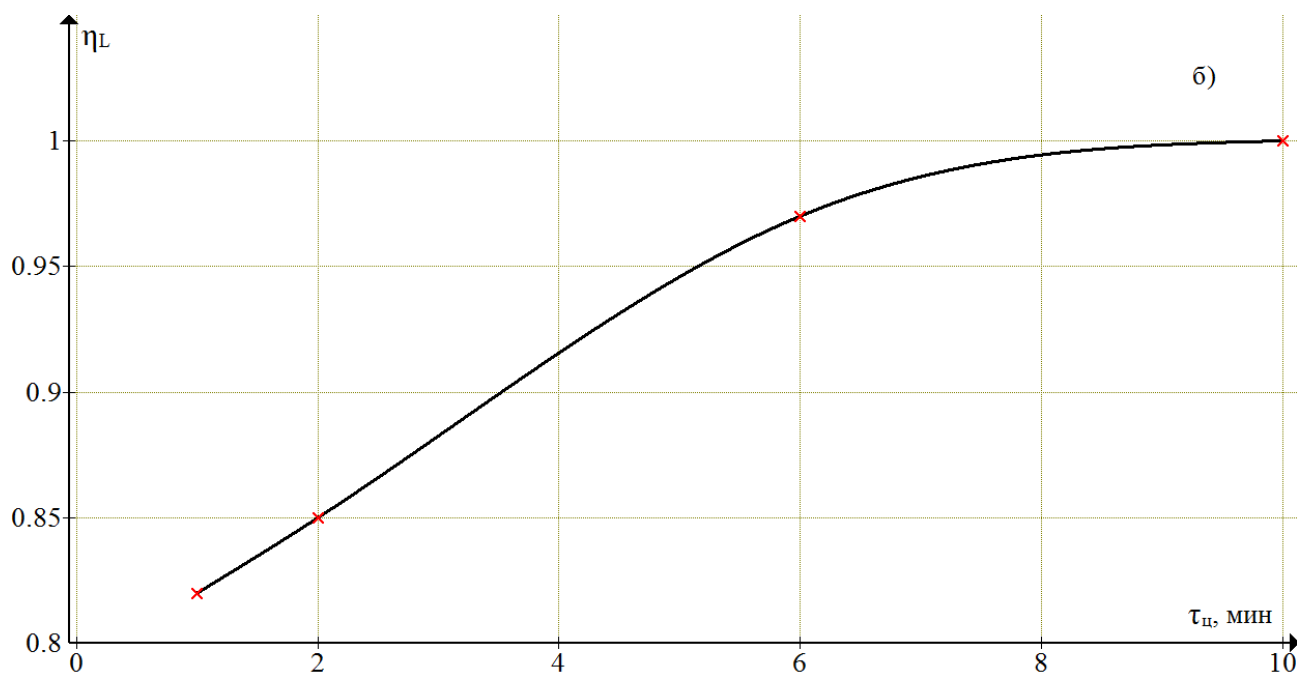
3.11 Сурет – Аналық ерітіндінің концентрациясы деңгейіне (а) және мақсатты компоненттің (б) бөліну коэффициентіне тәуелділігі



3.12 Сурет - Кристалды фаза шығысының (А) және аналық ерітіндіні кармаудың (Б) сепарация сатысының ұзақтығына тәуелділігі (шабдалы шырыны: пЦ=2000 айн/мин.)



3.13 Сурет – Аналық ерітінді (а) концентрациясының және кристалды фазаның концентрациясының бөліп алу сатысына тәуелділігі (шабдалы шырыны: $\text{пЦ}=2000$ айн/мин.)



3.14 Сурет - Аналық ерітіндінің шоғырлану дәрежесінің және мақсатты затты алу коэффициентінің (Б) айыру кезеңінің ұзақтығына тәуелділігі (шабдалы шырыны: $\tau_{Ц}=2000$ айн/мин)

3.1 Кесте - кристалды фаза шығысының және аналық ерітіндіні қармаудың центрифуга роторының айналу жиілігіне тәуелділігі (су жүйесі-NaCl: $\Theta = -13^\circ\text{C}$, $\tau_{Ц}=3$ мин.)

n_s айн/мин	1000	2000	3000	4000
---------------	------	------	------	------

x_F	5 %			
φ_s	0,75	0,7	0,6	0,45
$m, \%$	5,2	5,0	3,5	2,3
x_F	10 %			
φ_s	0,52	0,4	0,38	0,33
$m, \%$	4,6	4,3	3,0	0,2

3.2 Кесте - центрифуганың роторының айналу жиілігіне аналық ерітінді концентрациясының және кристалды фазаның концентрациясына тәуелділігі (су - NaCl жүйесі: $\Theta = -13^\circ\text{C}$, $\tau_{Ц} = 3$ мин.)

n_s айн/мин	1000	2000	3000	4000
x_F	5 %			
$x_L, \% \text{NaCl}$	18	15,1	13,2	12
$x_S, \% \text{NaCl}$	0,7	0,68	0,46	0,25
x_F	10 %			
$x_L, \% \text{NaCl}$	13	12	11,3	10,1
$x_S, \% \text{NaCl}$	0,5	0,47	0,33	0,2

3.3 Кесте - аналық ерітіндінің шоғырлану дәрежесінің және мақсатты компонентті алу коэффициентінің центрифуга роторының айналу жиілігіне тәуелділігі (су - NaCl жүйесі: $\Theta = -13^\circ\text{C}$, $\tau_{Ц} = 3$ мин.)

n_s айн/мин	1000	2000	3000	4000
x_F	5 %			
$\eta_L, \%$	2,7	2,4	2,1	1,8
N_L	0,96	0,97	0,983	0,99
x_F	10 %			
$\eta_L, \%$	1,7	1,4	1,3	1,1
N_L	0,91	0,93	0,96	0,98

3.3 Вакуумдық сүзу әдісімен төмен температурада шоғырландыру

Бұл нұсқада шоғырлану сатысы тоңазытқыш қондырғысын пайдалана отырып жүргізілді, ал сепарация сатысы вакуумдық сүзу әдісімен жүзеге асырылды.

Осы тәжірибелердің мақсаты шоғырлану кезеңі режимдерінің бөліну үрдісінің тиімділігіне әсерін бағалау әрекеті болды.

Төмен температуралы шоғырлану үрдістерін зерттеу кезінде осы үдерісте кристалдау сатысын: салқындатқыш агенттің тұрақты температурасында $\Theta = \text{const}$ және $v = \text{const}$ тұрақты жылдамдықпен хладоагент температурасының біртіндеп төмендеуінде.

3.4 Кесте - кристалдық фаза шығуының және аналық ерітіндінің шоғырлану дәрежесінің бастапқы ерітіндінің концентрациясына тәуелділігі (су - NaCl жүйесі: $\Theta = -13^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ц}}=2000$ айн/мин)

$X_F, \% \text{NaCl}$	2	4	8	12
$\tau_{\text{Ц}}$	3 мин.			
φ_s	0,78	0,67	0,43	0,31
N_L	2,8	2,4	1,6	1,5
$\tau_{\text{Ц}}$	10 мин.			
φ_s	0,4	0,34	0,21	0,13
N_L	2,2	1,5	1,2	0,8

$\Theta = \text{const}$ тәжірибелерінде кристалданатын ерітінділерді салқындату үдерісінің кинетикасы зерттелді. 3.5 және 3.6-кестелерде салқындатқыш агенттің температурасының әр түрлі мәндері кезінде ерітінді температурасына тән кинетикалық қисықтары көрсетілген. Үдерістің басында ерітінді температурасының тез төмендеуі байқалады. Бұл ерітіндінің кристалдануының басталуына дейін (ликвидус температурасы) болады. Содан кейін салқындату жылдамдығы күрт баяулайды, бұл фазалық түрлену жылуының бөлінуіне байланысты болып табылады. Бұл ретте ерітіндінің температурасы біртіндеп салқындатқыш агенттің температурасына жақындайды ("стационарлық күй" деп аталады).

3.5 Кесте - салқындату үдерісінде ерітінді температурасының өзгеруі (су - NaNO_3 жүйесі, $x_F = 5\%$)

τ , мин.	0	5	10	20	30	40	50
$\Theta, ^{\circ}\text{C}$		-17,5					
$t, ^{\circ}\text{C}$	22	0	-4	-8	-10	-11	-12
$\Theta, ^{\circ}\text{C}$		-12					
$t, ^{\circ}\text{C}$	22	3	0	-3,5	-5	-6	-7

Тұрақты жағдайға жету уақыты салқындату температурасына Θ қатты тәуелді және үрдістің әртүрлі қозғалатын күштерімен түсіндіріледі. Егер басқа тең жағдайларда хладоагент температурасы $\Theta = -17,5^{\circ}\text{C}$ кезінде стационарлық жағдайға 35-40 минут ішінде қол жеткізілсе, онда хладоагент температурасы $\Theta = -5^{\circ}\text{C}$ кезінде барлық ерітіндінің шоғырлану үрдісі шамамен 2,5 сағатқа созылады.

Салқындатқыш қисықтарда шоғырланудан бұрын ерітіндінің гипотермиялық аймағы бары байқалады (3.6-кесте). Бұл әсіресе табиғи заттардың ерітінділеріне тән - шабдалы шырыны, олар NaCl және NaNO_3 ерітінділерімен салыстырғанда жоғары тұтқырлыққа ие. Бұл аймақтың пайда болуы шоғырлану орталықтарының пайда болуына байланысты болып табылады.

3.6 Кесте - салқындату үдерісінде ерітінді температурасының өзгеруі (шабдалы шырыны, $\Theta = - 5,5^{\circ}\text{C}$)

τ , мин.	0	5	10	20	40	60	100	140
t , $^{\circ}\text{C}$	22	13	-3,8	-2,5	-3	-3,6	-4	-4

Жүргізілген зерттеулер көрсеткендей, тоңазыту қондырғысын пайдалана отырып, төмен температуралы шоғырландыру үдерістері, кейіннен алынған суспензияны вакуумдық сүзу арқылы бөлу өте төмен тиімділікке ие. Бұл мұздатқыш қондырғыда ерітінділерді тез салқындатқан кезде ұсақ кристалды суспензия пайда болады, оны бөлу кезінде кристалды фазамен бөлінетін аналық ерітіндінің үлкен жоғалуы орын алады. Осыны ескере отырып, біз центрифугалық сүзу арқылы үдерістің осы нұсқасын зерттеуге басты назар аудардық.

3.4 Ерітіндіні бағдарламалық салқындату кезінде төмен температурада шоғырландыру

Бұл нұсқада кристалдану кезеңі тоңазытқыш қондырғыны қолдану арқылы жүзеге асырылды, ал сепарация кезеңі ортадан тепкіш сүзу әдісімен жүзеге асырылды.

3.7-3.8 кестелерінде су- NaNO_3 жүйесі үшін бөліну үрдісіне $\tau_{\text{кр}}$ ерітіндісінің салқындату (шоғырлану) кезеңі ұзақтығының әсері көрсетілген.

Суыту агентінің тұрақты температурасы кезінде осы сатының ұзақтығы өсуімен бастапқыда $\Theta = \text{const}$ кристалдық фазасының өте жылдам өсуі байқалады (3.7 кесте).

Бұдан әрі ϕ_s шамасының өсуі біртіндеп баяулайды және ϕ_s өзгеруі іс жүзінде болмайды стационарлық жағдайға жетеді.

Біздің тәжірибелеріміздің жағдайында стационарлық күйге әдетте $\tau_{\text{кр}} = 20-120$ мин. жеткен. Сонымен қатар x_F ерітіндісінің бастапқы концентрациясының жоғарылауымен, әдетте, стационарлық күйге жету ұзақтығы артты.

$\phi_s = f(\tau_{\text{кр}})$ қисығының бұл сипаты $\tau_{\text{кр}}$ өскен сайын шоғырлану үдерісінің қозғаушы күші төмендейтіндігімен түсіндіріледі (ерітіндінің температурасы мен салқындату температурасының арасындағы айырмашылық). Стационарлық күйге жеткенде, бұл айырмашылық 0-ге тең болады.

Шоғырлану ұзақтығының ұлғаюымен аналық ерітінді концентрациясының монотонды жоғарылауы байқалады (3.7кесте). Бұл жағдайда салқындату үдерісінде аналық ерітіндінің құрамы бастапқы ерітіндінің құрамына дерлік тең болады, ал стационарлық күйге жеткенде композиция соңғы салқындату температурасына сәйкес келетін ерітіндінің тепе-теңдік құрамына жақындайды.

3.7 Кесте - кристалл фазасының кірістілігі мен аналық ерітінді

концентрациясының шоғырлану сатысының ұзақтығына тәуелділігі (су - NaNO_3 жүйесі, $\tau_{\text{ц}} = 3$ мин, $n_{\text{ц}} = 2000$ айн / мин, $\Theta = -17,5^\circ \text{C}$)

$T_{\text{кр}}, \text{мин.}$	20	40	80	100	120
x_{F}	5 %				
φ_{s}	0,5	0,6	0,67	0,7	0,7
$X_{\text{L}}, \% \text{NaNO}_3$	5	10	13	13	13
x_{F}	10 %				
φ_{s}	0,4	0,5	0,6	0,63	0,63
$X_{\text{L}}, \% \text{NaNO}_3$	12	17	20	21	21
x_{F}	15 %				
φ_{s}	0,3	0,4	0,42	0,43	0,43
$X_{\text{L}}, \% \text{NaNO}_3$	17	20	24	25	25

Бөлінген кристалды фаза концентрациясы x_{F} шоғырлану сатысының ұзақтығына аз тәуелді болады (кесте 3.8).

Уақыт өте келе N_{L} ерітіндісінің шоғырлану дәрежесінің өзгеруі 3.8 кестесінде көрсетілген. $\tau_{\text{кр}}$ өскенде, N_{L} мәні монотонды түрде стационарлық күйге жеткенде бірден максималды мәніне дейін өседі.

Аналық сұйықтықтың түсу коэффициенті $\tau_{\text{кр}}$ жоғарылағанда төмендейді. Бұл шоғырлану кезеңінің ұзақтығының ұлғаюымен үлкен мұз кристалдары пайда болуымен байланысты, бұл аналық ерітіндінің олардан бөлінуін жеңілдетеді.

3.8 Кесте - кристалл фазасының концентрациясы (а) мен аналық ерітінді концентрациясы деңгейінің (б) шоғырлану сатысының ұзақтығына тәуелділігі (су - NaNO_3 жүйесі, $\tau_{\text{ц}} = 3$ мин, $n_{\text{ц}} = 2000$ айн / мин, $\Theta = -17,5^\circ \text{C}$)

$T_{\text{кр}}, \text{мин.}$	20	40	80	100	120
x_{F}	5 %				
$X_{\text{S}}, \% \text{NaNO}_3$	0,8	0,9	1,2	1,5	1,5
N_{L}	0,6	1,5	2,3	2,4	2,4
x_{F}	10 %				
$X_{\text{S}}, \% \text{NaNO}_3$	1,9	2,0	2,6	2,8	2,8
N_{L}	0,5	1,3	2,0	2,1	2,1
x_{F}	15 %				
$X_{\text{S}}, \% \text{NaNO}_3$	2,8	3,0	3,4	3,8	3,8
N_{L}	0,3	1,2	1,6	1,8	1,8

Бастапқы ерітіндінің концентрациясының бөліну үрдісіне әсері x_{F} концентрациясының артуы нәтижесінде пайда болған суспензияның кристалдылық дәрежесінің тұрақты төмендеуіне және сәйкесінше бөлінген кристалдық фазаның φ_{s} түсімділігінің төмендеуіне әкелетіндігін көрсетеді. Бұл, жоғарыда айтылғандай, бастапқы концентрацияның жоғарылауымен

шоғырлану үдерісінің қозғаушы күшінің төмендеуімен байланысты.

Әрине, x_F жоғары мәндерінде, бөлінгеннен кейін бізде анағұрлым концентрацияланған аналық ерітінді бар. Бұл өз кезегінде еріген мақсатты заттың мұз кристалдарындағы концентрациясының жоғарылауына, демек олармен бірге мақсатты компоненттің айтарлықтай жоғалуына әкеледі.

Сонымен қатар, мұздатқышта ерітіндінің кристалдануы жағдайындағыдай, x_F ерітіндісінің бастапқы концентрациясының жоғарылауы N_L концентрациясының төмендеуіне әкеледі. Бөліну сатысы режимдерінің өзгеруі ауа мұздатқышындағы ерітінділердің кристалдану кезіндегі сияқты бөлу үдерісіне бірдей әсер етеді. Бөліну үдерісіне айтарлықтай әсер ететіндігін салқындату жылдамдығымен қамтамасыз етіледі.

Салқындату жылдамдығының концентрация дәрежесіне әсері v жоғарылаған кезде m аналық ерітіндінің қармау коэффициенті жоғарылайтынын көрсетеді (3.9 кесте). N_L мәні де осылай өзгереді.

Тәжірибелер көрсеткендей, v жоғарылауы кристалдық фазаның фс шығымдылығының артуына және аналық ерітіндінің сәйкесінше төмендеуіне әкеледі. Бұл, әрине, жоғары салқындату кезінде еріген зат фазалық шекараны жылжытқанда таралуға уақыты жоқтығымен түсіндіріледі, нәтижесінде кристалдар еріген заттың едәуір мөлшерін алады. Осының арқасында алынған кристалдардың массасы жоғарылайды, ал кристалдардағы ерітіндінің концентрациясы сәйкесінше артады (3.9 кесте).

Бағдарламаланған салқындату кезінде фракцияның нәтижелері соңғы ерітіндінің салқындату температурасы t_K -ға тәуелді болатыны белгілі. t_K төмендеген кезде шоғырлану үдерісінің ұзақтығы артады, бұл кристалл фазасының түсімділігінің тұрақты артуына, аналық ерітінді фазасының концентрациясы мен концентрация дәрежесінің жоғарылауына әкеледі. Алайда аналық ерітіндінің түсу коэффициентінің жоғарылауы және мұз кристалдарының еритін компонентпен ластануы жиі байқалады.

Алынған мәліметтерді $\Theta = \text{const}$ және $v = \text{const}$ -пен салыстыру бағдарламаланған салқындату кезінде бөлудің тиімділігі жоғары болады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

3.9 Кесте - m аналық ерітіндінің қармау коэффициентінің және x_S кристалл фазасының концентрациясының салқындату жылдамдығына тәуелділігі (су - NaNO_3 жүйесі, $\tau_{II} = 3$ мин, $n_{II} = 2000$ айн / мин, $x_F = 5\%$, $t_H = 0^\circ \text{C}$, $t_K = -16^\circ \text{C}$)

$v_0, ^\circ\text{C}/\text{ч}$	2	6	10	14
$m, \%$	0	2	6	9
$X_S, \%\text{NaNO}_3$	0,47	0,65	0,78	0,91

ҚОРЫТЫНДЫ

Орындалған магистрлік диссертация негізінде: "Криоконцентрлеу әдісімен сулы ерітінділердің концентраттарын алу үдерісін зерттеу" келесідей қорытынды жасауға болады:

- бейорганикалық және табиғи заттардың сулы ерітінділерінің (шабдалы шырыны) төмен температуралы шоғырлану үдерістерінің тиімділігіне теориялық талдау жасалды, үдерістің негізгі параметрлері анықталды.

- салқындату арқылы сулы ерітінділер концентрациясының технологиялық сызбасы жасалды.

- төмен температуралы концентрация үдерістерінің тиімділігіне шоғырлану және бөліну сатыларының әсерін эксперименталды зерттелді.

- тәжірибелік түрде концентрацияланған концентраттар (NaCl ...) және әртүрлі шырындар (шабдалы шырыны) алынды.

Центрифугамен жүргізілген бірнеше тәжірибелер үшін алынған эксперимент нәтижелерін қорытындылай келе қарапайым және вакуумды сүзгілеу тәжірибелерімен салыстырмалы талдау жүргізе отырып, центрифуга көмегімен бөлу қарапайым фильтрацияға қарағанда, әсіресе бөлініп жатқан ерітінді тұтқыр болған кезде (шабдалы шырыны) әлдеқайда тиімді деп айтуға болады.

Егер шикізаттың алынуы мен шоғырлану дәрежесі сияқты үдерістің негізгі сипаттамаларын бөлу сатысының бірдей ұзақтығымен және бастапқы ерітіндінің концентрациясымен салыстырсақ, бұл айтарлықтай байқалады. Мысалы, $\tau = 5$ мин жағдайында және $x_F = 10\% \text{ NaCl}$, вакуумды сүзу кезінде түсіру коэффициенті $m = 20,0\%$, ал центрифугалау кезінде $m = 4,5\%$, яғни өнімдер 5 есе таза болып табылады.

НОРМАТИВТІ СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертациялық жұмыста төмендегі стандарттарға сілтемелер жасалды:

МемСТ 8.417-2002 - Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық мөлшердің бірлігі.

МемСТ 6709-72 Дистильденген су.

МемСТ 25336-82 - Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 4233-77 – Реактивтер. Натрий хлориді.

МемСТ 34098-2017 – Натрий нитраты.

ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗБЕСІ

с - жылу сыйымдылығы;
Е - бөлу тиімділігінің коэффициенті;
F - шығыс, бастапқы қоспаның немесе ерітіндінің салмағы;
 G_x - хладагенттің шығыны;
K - шығу, кристалдық фазаның массасы;
L - шығу, сұйық фазаның массасы;
M - шығу, аналықтың салмағы;
M - аналықты қармау коэффициенті;
р-қысым;
Q — бөлінетін жылу мөлшері;
 $\Gamma_{кр}$ - шоғырлану жылуы;
S-шығу, кристалды өнімнің массасы;
t-температура;
 t_c -солидус температурасы;
 t_E -эвтектиканың шоғырлану температурасы;
 t_k -соңғы салқындату температурасы;
 $t_{кр}$ - заттың шоғырлану температурасы;
 t_l - ликвидус температурасы;
 t_p - полиморфтық өту температурасы;
х-қоспаның, ерітіндінің концентрациясы;
 x_E - эвтектиканың шоғырлануы;
 x_F - бастапқы қоспаның, ерітіндінің концентрациясы;
 x_k - кристалды фазаның концентрациясы;
 x_L - сұйық фазаның концентрациясы;
 x_p - ерітіндінің тепе-тең концентрациясы;
 x_s - кристалды өнімнің концентрациясы;
 α - тепе-теңдік таралу коэффициенті;
 $\alpha_{эф}$ - тиімді бөлу коэффициенті;
Ө - хладагент температурасы;
ρ -тығыздығы,;
τ-уақыт;
 τ_k -кристалдану уақыты;
 φ_k - кристалдардың шығуы, суспензиядағы кристалдардың мазмұны;
 φ_s -кристалды өнімнің шығуы.
Индекстер:
А-ерітін компонент; В-су; F-бастапқы қоспа;
Е-эвтектика; К-кристалдар;М-аналық;
Н-жуылған кристалды фаза; R - жуу сұйықтығы.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Носов Г.А., Правниченко В.В., Штейман Б.Р. Концентрирование водных растворов методом вымораживания с промывкой кристаллической фазы//Хим.пром .-1991. -№5. -С.296-300.
- 2 Пап Л. Концентрирование вымораживанием. -М.:Легкая пищевая промышленность, -1982. – С.97.
- 3 Перри. Дж.Г. Справочник инженера-химика.-Л.:Химия,-1969.-С.150.
- 4 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник - Л.: Химия,- 1977.- С. 376.
- 5 Савинкин И.И., Марченкова Т.Г. Кристаллизационное разделение растворов контактным замораживанием газовым хладоносителем//Методы повышения эффективности переработки минерального сырья: Сборник.- М., 1986. -С.101-107.
- 6 Буртов О.А., Разуваев Н.И. Методы концентрирования соков и вин.- М.: ЦНИТЭИПищепром, -1971. -С.36.
- 7 Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. -М.: Химия, -1975. С-352.
- 8 Гельперин Н.И., Носов Г. А. Основы техники фракционной кристаллизации.-М.:Химия, -1986. С-304.
- 9 Гельперин Н.И., Носов Г.А. Физико-химические основы процесса разделения смесей способами фракционного плавления//Хим.промышленность.-1981.- №11з- С.679-682.
- 10 Гельперин Н.И., Носов Г.А., Зимницкий П.В. Выделение - метиленэфталина из его промышленных фракций методом контактной кристаллизации//Кокс и Химия.-1982.- № I.- С.31-33.
- 11 Гельперин Н.И., Носов Г.А., Прзвниченко В.В., Этейман Б.Р. Концентрирование водных растворов методом вымораживания// промышленность 1987.-№8.- С.493-496.
- 12 Носов Г.А., Мустахимов Б.К., Мясоedenков В.М. Разделение веществ методом однократного фракционного растворения // Химическая промышленность 1993. № 8. С.517.
- 13 Носов Г.А., Мустахимов Б.К., Касымбеков Б.А. Разделение веществ методом фракционного растворения с дополнительной промывкой кристаллической фазы//Химическая промышленность 1993. № 10.- С.508.
- 14 Носов Г.А., Мустахимов Б.К. Влияние стадии промывки на эффективность процесса фракционной кристаллизации//Известия вузов, сер.Химия и химическая технология, 1994. Т.37, вып.№2.- С. 104.
- 15 Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности.- М.:Химия, 1978.-303 с.
- 16 Мизерецкий Н.Н., Эль Марси М.Д., Филатов В.В. Интенсификация фазовых переходов при помощи барботажа / Московский техн.институт мясной и молочной промышленности.-М., 1986.-Зс.-Деп. в ЦНИИТЭИ мясомолпром.. 22.04.86.- № 424.

- 17 Михалев М.Ф., Щупляк И.А. и др. Контактная кристаллизация.-Л.: Ленинградский университет, -1983. С-190.
- 18 Слесаренко В.Н., Современные методы опреснения морских и соленых вод.-М.: Энергия, -1973. С-248.
- 19 Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем.-Л. :Госхимиздат, -1961.-Т 3. С-2224.
- 20 Стадник А.С. Замораживание как метод концентрирования примесей в водах//Химия и технология воды.-1981.- № 3. – С. 227-233.
- 21 Таубман Е.И., Савинкин В.И., Дашкова Н.М. Анализ характеристик установок холодильного концентрирования растворов с учетом содержания примесей в отделенной воде//-Холодильная техника и технология:-1987.-№45.- С.44-47.
- 22 Таубман Е.И., Савинкин В.И., Дашкова Н.М. Анализ характеристик многоступенчатых установок концентрирования растворов //Холодильная техника и технология.-1988.-№47.- С.52-57.
- 23 Филаткин В.Н., Плотников В.Т. Разделительные вымораживающие установки.-М.:Агропромиздат, 1987. С.-353.
- 24 Филаткин В.Н., Плотников В.Т., Плаксин В.А. Исследования процессов контактного теплообмена в кристаллизаторе вымораживающей опреснительной установки // Машины и аппараты холодильной и криогенной техники и кондиционирования воздуха: Сборник.-П., 1976.-С.186-188.
- 25 Хоршев В.И. Исследование разделения бинарных смесей путем сочетания процессов «кристаллизация-плавление».-Дисс.канд.техн.наук. М.: МИИХТ им.М.В.Ломоносова, 1981. С.-147.
- 26 Чурсин В.П., Одинцов В.А. Экспериментальная отработка аппаратуры для кристаллизации льда и отделения его от рассола// Кристаллизация: Сборник.-М.:ИРЕА,1976.-Вып.2.-С.150-151.
- 27 Штейман Б.Р. Разработка процессов концентрирования продуктов микробиологического синтеза: Дис....канд.техн.наук.-М.:МИТХТ им.Ломоносова, 1987. С.-203.
- 28 Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: Учеб. для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп.- М.: Химия, 1987. С.– 496.
- 29 Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учеб. для вузов. - М.:ООО ТИД «Альянс», 2005. С.– 753.
- 30 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. для вузов. – 2-е изд., в 2 кн – М.:Химия, -1995.
- 31 Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Недра, -1981.
- 32 Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учеб.: в 2-х кн. /В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.; под ред. В.Г. Айнштейна.- М.:Логос; Высш. шк., – 2002. С.– 1757.
- 33 Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование: в 5 т. Т.1: Основы

теории процессов химической технологии / Д.А. Баранов, А.В. Вязьмин, А.А. Гухман и др.; под ред. А.М. Кутепова. – М.: Логос, 2000. – 480 с.

34 Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование: в 5 т. Т.2: Механические и гидромеханические процессы / Д.А. Баранов, В.Н. Блиничев, А.В. Вязьмин и др.; под ред. А.М. Кутепова. – М.: Логос, 2002. С. – 600.

35 Скобло А.И., Трегубова И.А. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1962. С– 625.

36 Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высш. шк., 1972. С.– 494.

37 Калекин В.С., Плотников В.А. Машины и аппараты химических производств: Учеб. пособие. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 343 с.

38 Брагинский Л.Н., Кофман Г.З., Бегачев В.И. Распределение твердых частиц при механическом перемешивании. – ТОХТ, 1968. Т. 1 – С. 55–64.

39 Васильцов Э.А., Исаков А.Я. Кавитационное эмульгирование в перемешивающих устройствах Дальневосточный межвузовский акустический сборник. – Владивосток, 1975. – Вып.1. – С. 88–94.

40 Васильцов Э.А., Ушаков В.Г. Аппараты для перемешивания жидких сред: Справ. пос. – Л.: Машиностроение. Ленинград. отд., 1979. – 272 с.

41 Павлушенко И.С., Копылева Б.Б. Время гомогенизации и затраты мощности при перемешивании высоковязких неньютоновских жидкостей //Теория и практика перемешивания в жидких средах. – М.: НИИТЭХим, 1973. – С. 15–19.

42 Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Польша, 1971: Пер. с польск. /Под ред. И.А. Щупляка. – Л.: Химия, 1975.

43 Фортье А. Механика суспензий: Пер. с франц./под ред. З.П. Шульмана – Мир, 1971. – С. 264.

44 Штербачек З., Тауск П. Перемешивание в химической промышленности: Пер. с чеш. /Под ред. И.С. Павлушенко. – Л.: ГСНТХ, 1963. С. – 416.

45 Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – Т.1: 827 с., Т.2: 884 с., Т.3: 1024 с.

46 А.с.703114 (СССР). Кристаллизатор с охлаждением раствора газообразным хладагентом // Ю.П.Лебедко, Ы.И.Рунов, С.М.Луценко.-Заявл. 28.06.84/Опубл. в Б.И., 1979, № 46.

47 Пат.4372766 США, кл.МКИ.ВИД 9/02. Аппарат для концентрирования жидких смесей замораживанием растворителя.- Заявл.16.II.81/Опубл.8.02.83.

48 Зайцев И.Д., Гасеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ.-М.:Химия,1988.-С.416.

49 Илюхин В.В., Луковицкий Б.Н., Ермаков Ю.П. Оборудование для вымораживания пищевых продуктов. -М.:ЦНИИТЭИ, 1988.-С.56.

- 50 Караськов Г.Г. Исследование закономерностей контактного теплообмена и кристаллизации мирабилита: Дис... канд.техн.наук.- М.:МИТХТ им.Ломоносова, 1979.- С.172.
- 51 Колодин М.В. Опреснение воды вымораживанием.-Ашхабад: Ылым, 1977. – С.244.
- 52 Кузнецкий Р.С., Шандыба А.Б. Об интенсификации многоступенчатой промывки // Прикладная Химия.-1988.-Vтом. –С.1437- 1409.
- 53 Маллин Д.У. Кристаллизация.-М.: Металлургия, - 1985. - С.342.
- 54 Парр Н. Зонная очистка и ее техника.- М.: Металлургиздат, - 1963.- С. 210.
- 55 Пфанн В. Зонная плавка.-М.: Мир, -1970.-С. 366.
- 56 Херингтон Е. Зонная плавка органических веществ.-М.:Мир, -1965.- С. 260.
- 57 Киргинцев А. Н., Исаенко Л. И., Исаенко В. А. Распределение примеси при направленной кристаллизации.-Новосибирск: Наука, - 1977. - С. 256.
- 58 Вигдорович В. Н. Вольнян А. Е. Курдюмов Г. М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ.-М.: Химия, -1976. – С.200.