

УДК 532.785

Л. МЕЛЬДЕР, И. ЗАБЕЛЛЕВИЧ

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

(Представил Ю. Канн)

При кристаллизации изомерных соединений, близких по структуре и химической природе, образуются, как правило, смешанные молекулярные кристаллы, в решетке которых молекулы кристаллизующихся соединений в принципе могут быть заменены друг другом. Вероятность присоединения любой молекулы к кристаллической решетке определяется разностью химических потенциалов этого соединения в жидкой фазе и поверхностном слое кристаллической решетки. Если образующиеся кристаллы являются метастабильными (скорость диффузии молекул внутри кристалла близка к нулю), то при достаточно малой скорости роста кристаллов можно допустить, что между поверхностью кристаллов и раствором в каждый момент времени имеет место равновесие. Тогда после образования одного элементарного слоя кристаллической решетки начинает строиться новый, приходящий в равновесие с раствором. Каждый последующий слой изолирует предыдущий от раствора.

При невысоких концентрациях кристаллизующихся соединений и постоянстве селективности кристаллизации примесей такой процесс описывается известным уравнением Дернера—Хоскинса.

Нам в [1-3] изложенная выше концепция сокристаллизации примесей расширена на больший концентрационный интервал, где условия постоянства селективности обычно не выполняются. Предложен способ описания концентрационной зависимости коэффициентов распределения кристаллизующихся соединений между метастабильными кристаллами и маточным раствором с помощью простой эмпирической функции от концентрации компонентов. Этой же зависимостью в скрытой форме учитывается температурная зависимость коэффициента распределения.

В настоящей работе этот подход конкретизируется для случая образования двухкомпонентных изоморфных кристаллов. Показывается, что для этих систем из экспериментальных данных о равновесии между раствором и кристаллами можно определить функции, наиболее адекватно описывающие зависимость селективности разделения компонентов от состава раствора.

Общие зависимости для поликомпонентной системы

Рассмотрим элементарный акт кристаллизации из 1 моля растворителя, содержащего n кристаллизующихся компонентов в количестве соответственно $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$ молей. Пусть между маточным раствором и смешанными метастабильными кристаллами имеет место равновесие. Обозначим коэффициенты распределения компонентов между твердой (поверхностным слоем метастабильных кристаллов) и жидкой фазами через f_i ($f_i = \frac{y_i}{X_i}$, где y — концентрация в поверхностном

слое кристаллов, мол. доли*). Тогда балансы кристаллизующихся компонентов при образовании одного элементарного слоя кристаллической решетки в количестве $d \sum_{i=1}^n X_i$ молей задаются системой из n уравнений вида

$$dX_i = f_i X_i d \sum_{i=1}^n X_i \quad (1)$$

или

$$d \sum_{i=1}^n X_i = \frac{dX_1}{f_1 X_1} = \frac{dX_2}{f_2 X_2} = \dots = \frac{dX_n}{f_n X_n} \quad (2)$$

Интегрирование уравнения (1) в интервалах от $\sum_{i=1}^n X_{i0}$ до $\sum_{i=1}^n X_i$ и от X_{i0} до X_i (второй индекс 0 обозначает исходный раствор) дает

$$\sum_{i=1}^n X_{i0} - \sum_{i=1}^n X_i = \int_{X_i}^{X_{i0}} \frac{dX_i}{f_i X_i}, \quad (3)$$

где $(\sum_{i=1}^n X_{i0} - \sum_{i=1}^n X_i)$ — количество смешанных кристаллов.

Решение системы уравнений вида (1) или (3) при заданных (известных) $X_{10}, X_{20}, \dots, X_{n0}$ и $\sum_{i=1}^n X_i$ определяет концентрации всех компонентов в маточном растворе и полученных кристаллах. Но так как коэффициенты f_i нельзя считать постоянными величинами, то решение системы уравнений (1) или (3) возможно лишь тогда, когда $f_i = F_i(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n)$ известны в аналитической форме для всех компонентов.

Концентрация любого компонента в наружном слое кристаллов, находящемся в равновесии с маточным раствором, определяется активностью этого соединения в растворе. Допустим, что активность компонента задается его концентрацией X и растворимостью s , причем активность пропорциональна концентрации в некоторой степени $r-1$ и обратной величине растворимости $\frac{1}{s}$, т.е. aX^{r-1} , где a — коэффициент, зависящий от $\frac{1}{s}$. Учитывая, что для многокомпонентного раствора, находящегося в равновесии с наружным слоем кристаллов, должно соблюдаться условие

$$\sum_{i=1}^n f_i X_i = 1, \quad (4)$$

коэффициенты распределения f_i можно выразить как

$$f_i = a_i X_i^{r-1} / \sum_{i=1}^n a_i X_i^r, \quad (5)$$

где $(\sum_{i=1}^n a_i X_i^r)^{-1}$ — нормирующий множитель.

* При выражении концентрации кристаллизующихся соединений в жидкой фазе в единицах моль/моль растворителя, а в твердой фазе в мольных долях значительно упрощается математическое решение задачи. Естественно, что коэффициент распределения при таком «смешанном» способе выражения концентрации не может быть трактован как соотношение термодинамических коэффициентов активности в равновесных фазах и поэтому лишен строгого термодинамического смысла.

При таком выражении f_i допустимо пользоваться не только абсолютными, но и относительными величинами $\frac{1}{s_i}$ или a_i , т. е. их взаимными соотношениями.

Нетрудно убедиться, что уравнение (5) применимо к раствору с $n=1$ (кристаллизуется только одно соединение). Действительно, тогда X_i равен растворимости s_i и при любой температуре T $f_i(T) = \frac{1}{s_i(T)}$.

Если же $r=2$ и все a_i пропорциональны $\frac{1}{s_i(T)}$, то уравнение (5) сводится к выражению (7) в [1].

Из уравнений (2) и (5) получим

$$\frac{dX_1}{a_1 X_1^r} = \frac{dX_2}{a_2 X_2^r} = \dots = \frac{dX_i}{a_i X_i^r} = \dots \quad (6)$$

или в интегральной форме (при $r \neq 1$)

$$\frac{1}{a_1} (X_1^{1-r} - X_{10}^{1-r}) = \frac{1}{a_2} (X_2^{1-r} - X_{20}^{1-r}) = \dots = \frac{1}{a_i} (X_i^{1-r} - X_{i0}^{1-r}) = \dots \quad (7)$$

Уравнение (7) дает возможность при заданном r ($r \neq 1$) из экспериментальных данных об изменении компонентного состава маточного раствора определить соотношение a_i/a_j для любой пары компонентов i и j . Если же r также неизвестен, то решение этой задачи возможно лишь в том случае, если число кристаллизующихся соединений равно двум.

Системы с двумя кристаллизующимися компонентами

Выведем уравнения, связывающие концентрации компонентов с суммарной концентрацией кристаллизующихся соединений в равновесном маточном растворе при $n=2$.

Обозначим $\sum_{i=1}^2 X_i$ через ΣX . Тогда уравнение (1) для компонента 1 выражается в виде

$$d \Sigma X = \frac{a_1 X_1^r + a_2 X_2^r}{a_1 X_1^r} dX_1 \quad (8)$$

Введем вспомогательную переменную $t = \Sigma X / X_1$ и заменим $X_2 = \Sigma X - X_1$. Тогда с учетом

$$(8) \quad d \Sigma X = X_1 dt + t dX_1$$

получим

$$\frac{dt}{(1-t) \left[1 - \frac{a_2}{a_1} (t-1)^{r-1} \right]} = \frac{dX_1}{X_1}, \quad (9)$$

интегрирование которого в интервалах от X_{10} до X_1 и от t_0 до t при известных $t_0 \equiv \Sigma X_0 / X_{10}$ и X_{10} дает зависимость между ΣX и X_1 .

Рассмотрим решение уравнения (9) при некоторых целочисленных значениях r .

1. $r=0$. В этом случае

$$X_1 - X_{10} = \frac{a_1}{a_2} (X_2 - X_{20}) \quad (10)$$

и

$$\frac{dt}{1 + \frac{a_2}{a_1} - t} = \frac{dX_1}{X_1}, \quad (11)$$

интегрирование которого дает

$$\ln \frac{1 + a_2/a_1 - t_0}{1 + a_2/a_1 - t} = \ln \frac{X_1}{X_{10}} \quad (12)$$

или

$$X_1 = \frac{X_{10}(1 + a_2/a_1) - (\sum X_0 - \sum X)}{1 + a_2/a_1}. \quad (13)$$

Аналогично получим

$$X_2 = \frac{X_{20}(1 + a_1/a_2) - (\sum X_0 - \sum X)}{1 + a_1/a_2}. \quad (14)$$

2. $r=1$. В этом случае

$$\ln \frac{X_{10}}{X_1} = \frac{a_1}{a_2} \ln \frac{X_{20}}{X_2} \quad (15)$$

и

$$\frac{dt}{1-t} = (1 - a_2/a_1) \frac{dX_1}{X_1}, \quad (16)$$

интегрирование которого дает

$$\ln \frac{1-t_0}{1-t} = (a_2/a_1 - 1) \ln \frac{X_{10}}{X_1} \quad (17)$$

или

$$\ln \frac{\sum X_0 - X_{10}}{\sum X - X_1} = \frac{a_2}{a_1} \ln \frac{X_{10}}{X_1}. \quad (18)$$

Аналогично получим

$$\ln \frac{\sum X_0 - X_{20}}{\sum X - X_2} = \frac{a_1}{a_2} \ln \frac{X_{20}}{X_2}, \quad (19)$$

откуда при заданной $\sum X$ значения X_1 и X_2 могут быть рассчитаны путем последовательного приближения.

3. $r=2$. В этом случае

$$\frac{1}{X_1} - \frac{1}{X_{10}} = \frac{a_1}{a_2} \left(\frac{1}{X_2} - \frac{1}{X_{20}} \right) \quad (20)$$

и

$$\frac{dt}{(1-t)[1 + a_2/a_1(1-t)]} = \frac{dX_1}{X_1}, \quad (21)$$

интегрирование которого дает

$$\ln \frac{(t_0 - 1) [a_2/a_1(t - 1) - 1]}{(t - 1) [a_2/a_1(t_0 - 1) - 1]} = \ln \frac{X_1}{X_{10}} \quad (22)$$

или

$$\frac{(\sum X_0 - X_{10}) [\sum X - X_1(1 + a_1/a_2)]}{(\sum X - X_1) [\sum X_0 - X_{10}(1 + a_1/a_2)]} = \frac{X_1}{X_{10}} \quad (23)$$

Аналогично получим

$$\frac{(\sum X_0 - X_{20}) [\sum X - X_2(1 + a_2/a_1)]}{(\sum X - X_2) [\sum X_0 - X_{20}(1 + a_2/a_1)]} = \frac{X_2}{X_{20}} \quad (24)$$

Если $r > 2$ ($r \in N$), то уравнение (9) можно также интегрировать известными методами, снижая в каждой ступени интегрирования степень полинома под интегралом на единицу. После $(r-2)$ -го интегрирования подинтегральная часть тождественна левой половине уравнения (21).

4. $r \in R$ ($r \notin N$). В этом случае уравнение (9) не интегрируется. В системе с двумя кристаллизующимися компонентами зависимость между ΣX и концентрацией отдельных компонентов может быть определена путем последовательного приближения. Исходим из уравнения (7) в виде

$$X_1^{1-r} - X_{10}^{1-r} = \frac{a_1}{a_2} (X_2^{1-r} - X_{20}^{1-r}), \quad (25)$$

откуда при заданном нецелочисленном r по набору опытных величин X_1 и X_2 определяем a_1/a_2 , с помощью которого для любой ΣX легко найти X_1 и X_2 , удовлетворяющие уравнению (25) и требованию $X_1 + X_2 = \Sigma X$.

Если же r также неизвестен, то путем последовательного приближения определяем такое его значение, при использовании которого совместно с соответствующим ему a_1/a_2 , полученным по уравнению (25), достигается наилучшее согласие экспериментальных и расчетных величин X_1 и X_2 . Такое приближение трудоемко, но в принципе также легко осуществимо.

Таким образом, полученные зависимости дают возможность на основе экспериментальных данных о кристаллизации смеси двух соединений определить параметр r и соотношение a_1/a_2 . С помощью этих величин можно прогнозировать составы равновесных кристаллов и маточного раствора при любом выходе кристаллов и любом составе исходной кристаллизующейся смеси.

Авторы благодарны Х. Тамвеллиусу за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельдер Л. И., Забеллевич И. В., Тамвеллиус Х. Я. Равновесие между поликомпонентным раствором и метастабильными молекулярными кристаллами // Ж. прикл. хим., 1988, 61, № 4, 762—766.
2. Мельдер Л. И., Забеллевич И. В. Кристаллизация алкилрезорцинов и их олигомеров из раствора // Тезисы респ. науч. конф. «Химия и применение фенолальдегидных смол». Таллин, 1987, 23—24.
3. Забеллевич И. В., Мельдер Л. И. Кристаллизация алкилрезорцинов из раствора // Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. «Совершенствование технологии сланцепереработки и новые направления использования сланцепродуктов». Кохтла-Ярве, 1988, 81.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/XI 1988

LAHUSE JA KAHEKOMPONENDILISTE MOLEKULAARKRISTALLIDE
VAHELINE TASAKAAL

On saadud võrrandid, mis kirjeldavad kahekomponendiliste molekulaarkristallide ja emalahuse koostise vahelist seost, kui kristallid on isomorfsed ja metastabiilsed. Seejuures eeldatakse, et molekuli kristallvõrele liitumise tõenäosus on võrdeline tema keemiliste potentsiaalide vahetega vedelfaasis ja kristallide pindkihis. On näidatud, et kristalliseeruvate ühendite jaotuskoeffitsiente kirjeldava võrrandi parameetrid on määratavad katseandmete põhjal.

L. MÖLDER, I. ZABELLEVICH

EQUILIBRIUM BETWEEN THE SOLUTION AND BINARY
MOLECULAR CRYSTALS

For the binary systems containing isomorphic and metastable molecular crystals in mother solution, the equations for the compositions of solid and liquid phases have been derived. It has been assumed that the probability of the addition of molecules to crystal lattice is proportional to the difference of chemical potentials in liquid phase and surface layer of crystals. In this case the coefficients of distribution (f) of the crystallizing compounds can be described by Eq. (5) in which X is concentration in the mother solution (molality) and a and r are empiric constants. The dependence between the concentrations of components X_1 and X_2 and their summary concentration ΣX has been described using Eqs (13) and (14), (18) and (19), (23) and (24) for the cases $r=0$, $r=1$ and $r=2$ respectively. If r is fractional number, the iteration by Eq. (25) has to be applied.

The given equations can be used to find the values of the parameter r and the relation a_1/a_2 on the basis of experimental data of the crystallization. By means of these values the composition of crystals and mother solution in equilibrium conditions can be predicted for any yield of the crystals and any composition of the initial solution.