

ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, профессор, Н.И. Казеева, аспирант,

Д.А. Попов, научный сотрудник

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: popovdmitri@mail.ru

Выполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из раствора с использованием бинарных растворителей. Установлено влияние различных технологических параметров на выход продуктов разделения и энергетические затраты.

Theoretical analysis of simple recrystallization of substances from solutions with the use of binary solvents was carried out. The influence of various technological parameters on the yield of separation products and power consumption were determined.

Ключевые слова: перекристаллизация, бинарные растворители, очистка веществ от примесей.

Key words: recrystallization, binary solvents, clearing of substances of impurity.

Фракционная кристаллизация, как известно [1-4], широко используются для разделения и очистки различных веществ от примесей. Такая очистка часто производится путем перекристаллизации веществ, подлежащих очистке, с использованием растворителей. При этом исходное вещество первоначально растворяют в том или ином растворителе. Далее при охлаждении раствора ниже температуры его насыщения производится процесс кристаллизации. После разделения полученной суспензии получают очищенный продукт в кристаллическом виде и маточник, содержащий основную массу примесей.

Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. Однако не всегда удается подобрать эффективный растворитель. Если растворители хорошо растворяют исходное вещество, то на стадии растворения получаются высококонцентрированные растворы. Такие растворы часто обладают высокой вязкостью, что может привести к снижению интенсивности теплообмена на последующей стадии кристаллизации. Кроме этого, из-за большой растворимости значительное количество очищаемого вещества остается в маточнике.

Если же растворители обладают низкой растворяющей способностью, то для осуществления процесса перекристаллизации требуется их значительный расход. При этом сильно снижается удельная производительность оборудования и возрастают удельные энергетические расходы, связанные с проведением процесса разделения.

В целом ряде случаев отмеченные выше затруднения можно преодолеть, проводя процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей [5, 6]. Изменяя соотношение компонентов бинарного растворителя, можно обеспечить оптимальные режимы процесса перекристаллизации и повысить удельную производительность кристаллизационного

оборудования, а также в ряде случаев добиться снижения энергетических затрат на процесс разделения. При этом, в зависимости от состава исходного вещества, его фазового состояния и требований к конечным продуктам разделения, а также от свойств используемых растворителей, могут использоваться различные принципиальные схемы разделения.

Если содержание примесей в исходном растворе не велико, то для его очистки могут быть использованы схемы однократной перекристаллизации. При значительном же содержании примесей в исходном веществе, а также высоких требованиях к очищаемым продуктам необходимо уже использовать более сложные схемы перекристаллизации с промывкой полученной кристаллической фазы, схемы с регенерацией растворителей или схемы многократной перекристаллизации.

В настоящей работе теоретически рассмотрен наиболее простой процесс однократной перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей, без промывки кристаллической фазы на стадии разделения полученной суспензии и без регенерации растворителей. Принципиальная схема такого процесса показана на рис. 1. Разделение происходит следующим образом. Исходное вещество F_T в твердом виде с концентрацией x_{TA} очищаемого компонента A и температурой t_{FT} подается на стадию растворения H , где смешивается с бинарным растворителем D , содержащим x_{DA} очищаемого вещества A . При этом получается раствор F с концентрацией компонента A равной x_{FA} .

Заметим, что бинарный растворитель D представляет собой смесь индивидуальных растворителей B и C , обладающих различной растворяющей способностью очищаемого вещества A . Примем, что растворитель B хорошо растворяет A , а растворитель C обладает незна-

чительной растворимостью данного вещества.

На стадии растворения производится нагрев получаемого раствора F до требуемой темпе-

ратуры t_F . При этом затраты тепла составляют Q_H . Со стадии растворения раствор F подается на стадию кристаллизации Кр.

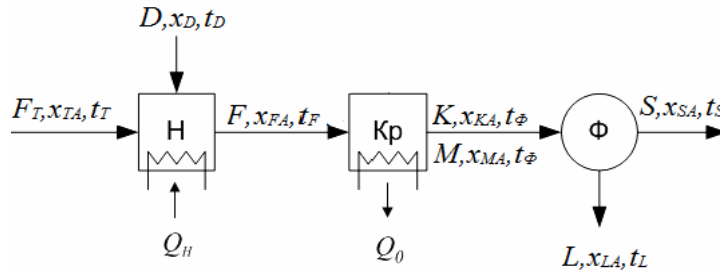


Рис. 1. Принципиальная схема процесса разделения.

На стадии кристаллизации раствор F охлаждают путем отвода тепла Q_0 до температуры фракционирования t_Φ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси. Полученную при этом суспензию, состоящую из кристаллической K и жидкой M фаз, направляют на стадию сепарации Φ . В результате получают кристаллическую фракцию S с концентрацией x_{SA} и жидкую фракцию L с концентрацией x_{LA} , целевого компонента A .

Если стадия сепарации кристаллической суспензии проводится при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то содержание основного компонента в отделенном маточнике x_{LA} обычно равно концентрации маточника x_{MA} , получаемого на стадии кристаллизации [4]. Величину x_{MA} можно определить из построения процесса разделения на диаграмме равновесия фаз. Содержание основного вещества в конечном продукте x_{SA} зависит от захвата маточника кристаллами на стадии сепарации [4]. Чем полнее отделяется маточник от кристаллов, тем ближе концентрация x_{SA} к равновесному составу кристаллической фазы x_{KA} .

Эффективность рассматриваемого процесса перекристаллизации зависит от состава и физико-химических свойств исходного вещества F_T и бинарного растворителя D , концентрации раствора x_{FA} , а также режимов стадий кристаллизации и сепарации полученной суспензии.

Материальный баланс всего процесса разделения в целом описывается системой уравнений:

$$F_T + D = S + L, \quad (1)$$

$$F_T x_{TA} + D x_{DA} = S x_{SA} + L x_{LA}. \quad (2)$$

При совместном решении уравнений (1) и (2) получается следующая зависимость для расчета выхода очищенного продукта

$$\varphi_S = \frac{S}{F_T} = \frac{(x_{TA} - x_{LA}) - a_D (x_{LA} - x_{DA})}{x_{SA} - x_{LA}}, \quad (3)$$

где $a_D = D/F_T$ – относительный расход бинарного растворителя D .

При этом коэффициент извлечения целевого компонента с очищенным продуктом S составляет:

$$\eta_{ИЗ} = \frac{S x_{SA}}{F_T x_{TA}} = \varphi_S \frac{x_{SA}}{x_{TA}} \quad (4)$$

Рассмотрим теперь несколько подробнее

процессы, протекающие на отдельных стадиях разделения. Материальный баланс **стадии растворения** описывается уравнениями:

$$F_T + D = F; \quad (5)$$

$$F_T x_{TA} + D x_{DA} = F x_{FA}. \quad (6)$$

При совместном рассмотрении уравнений (5) и (6) получается следующая зависимость для расчета относительного расхода растворителя D для получения раствора F с заданной концентрацией x_{FA}

$$a_D = \frac{D}{F_T} = \frac{x_{TA} - x_{FA}}{x_{FA} - x_{DA}} \quad (7)$$

Зная относительный расход растворителя a_D , из выражения (7) можно определить концентрацию получаемого раствора F

$$x_{FA} = \frac{x_{TA} + a_D x_{DA}}{1 + a_D} \quad (8)$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

$$F_T c_T t_T + D c_D t_D + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T, \quad (9)$$

где t_D – температура растворителя D ; r_T – теплота растворения исходного продукта; c_T , c_F , c_D – теплоемкости исходного продукта, получаемого раствора, бинарного растворителя.

При этом удельный расход тепла q_H на единицу массы исходного продукта F_T составляет:

$$q_H = \frac{Q_H}{F_T} = r_T - c_T t_T + \quad (10)$$

$$+ a_F c_F t_F - a_D c_D t_D,$$

где $a_F = F/F_T$ – относительный выход раствора F .

Материальный баланс **стадии кристаллизации** описывается уравнениями:

$$F = K + M; \quad (11)$$

$$F x_{FA} = K x_{KA} + M x_{MA}. \quad (12)$$

Решая совместно эти уравнения, получим следующую зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\varphi_K = \frac{K}{F_T} = \frac{a_F (x_{FA} - x_{MA})}{x_{KA} - x_{MA}} \quad (13)$$

При этом относительный выход маточника $\varphi_M = M/F_T$ равен

$$\varphi_M = a_F - \varphi_K \quad (14)$$

Одной из важных характеристик процессов фракционной кристаллизации является относительное содержание кристаллической фазы в получаемой суспензии $\beta_K = K/F$. Из совместного рассмотрения уравнений (5), (11) и (12) получаются следующие зависимости для расчета величины β_K

$$\beta_K = \frac{K}{F} = \frac{a_F}{1 + a_D} = \frac{x_{FA} - x_{MA}}{x_{KA} - x_{MA}} \quad (15)$$

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации имеет вид

$$Fc_F t_F + Kr_{KP} = Kc_K t_\Phi + Mc_M t_\Phi + Q_O, \quad (16)$$

где c_K и c_M – теплоемкости кристаллической фазы K и маточника M ; r_{KP} – теплота кристаллизации очищаемого вещества; t_Φ – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (16) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты отводимой на стадии охлаждения

$$q_O = \frac{Q_O}{F_T} = a_F c_F t_F + \varphi_K (r_{KP} - c_K t_\Phi) - \varphi_M c_M t_\Phi. \quad (17)$$

Как уже отмечалось выше, на **стадии сепарации** производится разделение полученной суспензии. Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K + M = S + L; \quad (18)$$

$$Kx_{KA} + Mx_{MA} = Sx_{SA} + Lx_{LA}. \quad (19)$$

При совместном рассмотрении этих уравнений для случая, когда $x_{MA} = x_{LA}$, получается следующая зависимость для расчета массы отделенной кристаллической фазы

$$S = K \frac{x_{KA} - x_{MA}}{x_{SA} - x_{MA}} \quad (20)$$

При этом относительный выход отделенной кристаллической фазы с учетом зависимостей (13) и (20) составляет

$$\varphi_S = \frac{S}{F_T} = \varphi_K \frac{x_{KA} - x_{MA}}{x_{SA} - x_{MA}} = \frac{a_F (x_{FA} - x_{MA})}{x_{SA} - x_{MA}} \quad (21)$$

В уравнение (21) входит неизвестная пока величина x_{SA} (содержание очищаемого вещества в отделенной кристаллической фазе S). Эта величина зависит от полноты отделения маточника от кристаллической фазы на стадии сепарации и состава маточника x_{MA} .

Для оценки эффективности рассматриваемой стадии часто используют [4] коэффициент захвата маточника кристаллической фазой m , который определяется по выражению

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_{KA} - x_{SA}}{x_{KA} - x_{MA}} \quad (22)$$

где M' – масса маточника, захватываемого кристаллической фазой.

Зная величину захвата маточника m , из выражения (22) можно определить содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе

$$x_{SA} = x_{KA} - m(x_{KA} - x_{MA}) \quad (23)$$

Заметим, что величина коэффициента захвата m зависит от способа разделения (сепарации) суспензии и его параметров, а также от физико-химических свойств маточника и размеров кристаллов. Эту величину обычно определяют опытным путем [4].

После подстановки x_{SA} из (23) в выражение (21) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной фазы (очищенного продукта)

$$\varphi_S = \frac{\varphi_K}{1 - m} = \frac{a_F (x_{FA} - x_{MA})}{(x_{KA} - x_{MA})(1 - m)} \quad (24)$$

Используя полученные теоретические зависимости, нами был выполнен анализ влияния различных параметров на процесс перекристаллизации нитрата калия из водно-этанольного раствора. При таком анализе было принято, что на стадии растворения бинарный водно-этанольный растворитель подается с концентрацией KNO_3 , равной $x_{DA} = 0$. Кроме этого, было принято, что на стадиях растворения и кристаллизации достигается полное равновесие фаз.

Проведенные расчеты показали, что на протекание стадии растворения и кристаллизации сильное влияние оказывает как относительный расход бинарного растворения a_D , так и его состав. С увеличением расхода a_D наблюдается закономерное снижение содержания растворяемого вещества x_{FA} в получаемом растворе F . При этом растворимость компонента A в бинарном растворителе D с увеличением содержания в нем этилового спирта x_{DC} снижается. Поэтому для получения раствора F с заданной концентрацией x_{FA} , требуется повышение температуры t_F . Это, в свою очередь, при использовании бинарного растворителя приводит к определенному повышению удельного расхода тепла q_O , подводимого на стадии растворения, по сравнению с процессом растворения соли в чистой воде.

Понижение температуры охлаждения раствора F на стадии кристаллизации t_Φ , также как при кристаллизации с использованием однокомпонентного раствора, приводит к увеличению выхода кристаллической фазы φ_K (рис. 2), а также к повышению содержания кристаллической фазы в получаемой суспензии β_K и коэффициента извлечения соли из раствора $\eta_{из}$. При этом с понижением температуры t_F соответственно увеличивается количество тепла q_O , отводимого на стадии кристаллизации (рис. 3).

На выход кристаллической фазы φ_K , коэффициента извлечения $\eta_{из}$ и количества отводимого тепла q_O довольно сильное влияние оказывает также состав используемого растворителя. С увеличением содержания спирта в би-

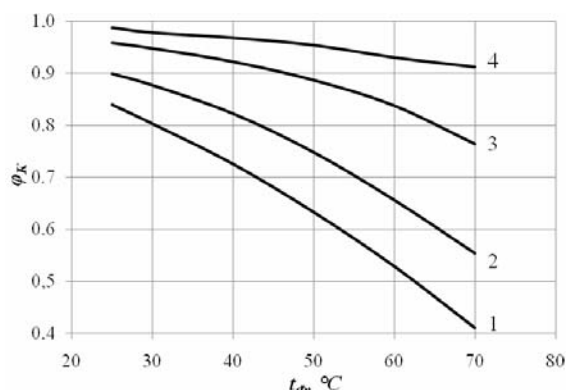


Рис. 2. Зависимость выхода кристаллической фазы φ_K от температуры охлаждения t_ϕ (система нитрат калия-вода-этиловый спирт, $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_D = 20^\circ\text{C}$): 1 – $x_{DC} = 0$; 2 – $x_{DC} = 0.1$; 3 – $x_{DC} = 0.3$; 4 – $x_{DC} = 0.5$.

нарном растворителе x_{DC} величина φ_K существенно возрастает (рис. 4). Повышается также величина коэффициента извлечения $\eta_{из}$. Это особенно проявляется при охлаждении растворов, близких к насыщению в области высоких температур фракционирования t_ϕ (см. рис.2).

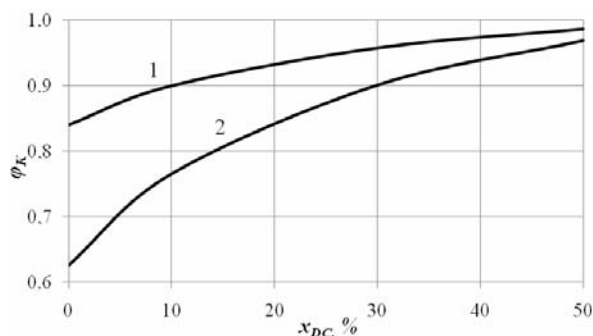


Рис. 4. Зависимость выхода кристаллической фазы φ_K от содержания этилового спирта в бинарном растворителе x_{DC} (система нитрат калия-вода-этиловый спирт, $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_D = 20^\circ\text{C}$; $t_\phi = 25^\circ\text{C}$): 1 – $x_{FA} = 70\%$; 2 – $x_{FA} = 50\%$ KNO_3 .

При использовании бинарных растворителей с повышением концентрации соли в растворе x_{FA} при прочих равных условиях выход кристаллической фазы φ_K и коэффициент извлечения $\eta_{из}$ возрастают, а количество отводимого тепла обычно понижается. Последнее связано с тем, что с увеличением x_{FA} снижается расход растворителя, а следовательно, уменьшается поток охлаждаемого раствора. Заметим, что в этом

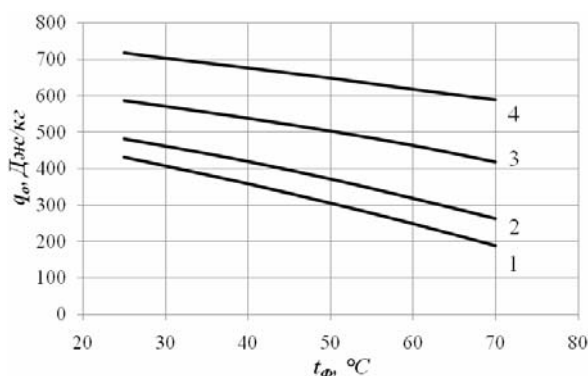


Рис. 3. Зависимость расхода тепла q_ϕ , подводимого на стадии кристаллизации, от температуры охлаждения t_ϕ (система нитрат калия-вода-этиловый спирт, $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_D = 20^\circ\text{C}$): 1 – $x_{DC} = 0$; 2 – $x_{DC} = 0.1$; 3 – $x_{DC} = 0.3$; 4 – $x_{DC} = 0.5$.

случае процесс фракционирования приходится проводить при более высоких температурах t_ϕ .

Сопоставление рассматриваемого процесса перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей с обычным процессом перекристаллизации показало, что применение бинарных растворителей позволяет существенно увеличить выход очищенных продуктов. Однако при использовании бинарных растворителей, как уже отмечалось выше, возрастает количество тепла, подводимого на стадии растворения, и количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации. Очевидно выбор того или иного варианта разделения и технологических режимов их осуществления следует производить на базе технико-экономического анализа с учетом стоимости очищаемых продуктов, а также энергетических и других затрат рассматриваемых процессов.

Безусловно рассматриваемый процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей целесообразно использовать в случаях, когда для очистки вещества не удастся подобрать однокомпонентный растворитель. Например, это имеет место при очистке от примесей сорбита для медицинских целей, которая может осуществляться с использованием водно-этанольного растворителя [7].

Работа выполнялась при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
2. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации расплавов – М.: Химия, 1975. 352 с.
3. Mullin J.W. Crystallization. – Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.
4. Касымбеков Б.А. Фракционная кристаллизация. – М.: Руда и металлы, 2002. 158 с.
5. Носов Г.А., Карасев В.В., Попов Д.А. Кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Тезисы конф. «Наукоемкие химические технологии». – Москва, 16–18 октября 2007. С. 186–187.
6. Казеева Н.И., Попов Д.А., Носов Г.А. Перекристаллизация веществ с использованием бинарных растворителей // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 11. С. 101–105.
7. Гельперин Н.И., Сарсян Г.Н., Носов Г.А., Заруцкий В.В., Филаткина Н.В. Способ очистки сорбита: а.с. № 1085969 СССР. Заявка № 3375530; заявл. 18.11.1981; опубл. 21.03.1984, Бюл. № 14.