

## ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ ОТ ПРИМЕСЕЙ ПУТЕМ ИХ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, профессор, Д.А. Попов, научный сотрудник,

Н.И. Казеева, аспирант, Д.С. Яковлев, аспирант

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

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: nosovga@mail.ru*

**В**ыполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из растворов с отдельной подачей компонентов бинарного растворителя на стадии растворения исходного вещества и последующую стадию кристаллизации. Теоретическое описание базируется на рассмотрении уравнений материального и теплового балансов с учетом равновесия фаз. Установлено влияние различных параметров на выход продуктов разделения и энергетические затраты.

*The theoretical analysis of process of unitary recrystallization of substances from solutions with separate supply of binary solvent components on a stage of dissolution of initial substance and the subsequent stage of crystallization is carried out. The theoretical description is based on consideration of the equations of material and thermal balances taking into account phase equilibrium. Influence of various parameters on yield of products of division and power expenses is established.*

**Ключевые слова:** кристаллизация из растворов, очистка веществ от примесей, перекристаллизация, бинарные растворители.

**Key words:** crystallization from solutions, clearing of substances of impurity, recrystallization, binary solvents.

Как известно [1–4], для разделения и очистки веществ от примесей широко используются различные методы кристаллизации. Одним из таких методов является перекристаллизация с использованием различных 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.

Эффективность процесса перекристаллизации сильно зависит от физико-химических свойств как очищаемого вещества, так и используемого растворителя. Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. Однако не всегда удается подобрать эффективный растворитель.

В этом случае можно проводить процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей [5, 6]. Изменяя соотношение компонентов такого 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 применяться различные принципиальные схемы разделения.

В настоящей работе теоретически рассмотрен процесс однократной перекристаллизации веществ с отдельной подачей компонентов бинарного растворителя на стадии растворения и кристаллизации. Принципиальная схема такого процесса показана на рис. 1.

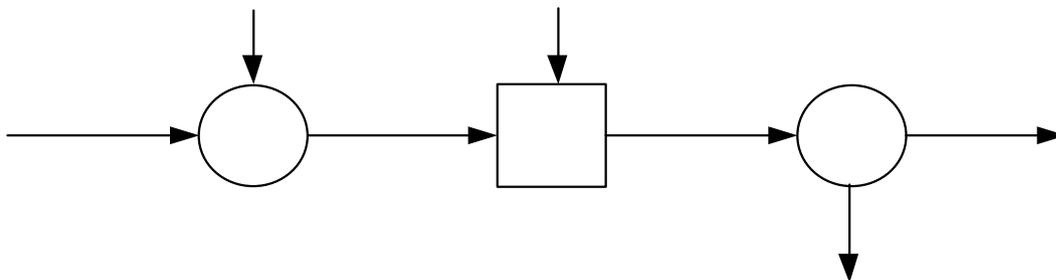


Рис. 1. Принципиальная схема процесса перекристаллизации с отдельной подачей растворителей на стадии растворения и кристаллизации.

Разделение происходит следующим образом. Исходное вещество  $F_T$  в твердом виде с концентрацией  $x_T$  очищаемого компонента  $A$  и температурой  $t_T$  подается на стадию растворения  $H$ , где смешивается с растворителем с высокой растворяющей способностью  $P$  с концентрацией  $x_P$  и начальной температурой  $t_P$ . Здесь же происходит нагрев смеси до требуемой температуры  $t_F$  путем подвода тепла  $Q_H$  с использованием различных теплообменных элементов (рубашек, змеевиков и др.). При этом получается раствор  $F$  с концентрацией  $x_F$ . Заметим, что нагрев раствора  $F$  до требуемой температуры  $t_F$  можно так же осуществить путем подачи на стадию растворения предварительно нагретого растворителя  $P$  или же подогретого исходного вещества  $F_T$ .

Полученный на стадии растворения раствор исходного вещества  $F$  с концентрацией  $x_F$  далее подается на стадию кристаллизации  $Kp$ . На данной стадии к раствору  $F$  добавляется растворитель  $R$  с низкой растворяющей способностью, имеющий концентрацию  $x_R$  и температуру  $t_R$ . На стадии кристаллизации полученную смесь охлаждают до температуры фракционирования  $t_\phi$ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси, путем отвода тепла  $Q_O$ . Такое охлаждение смеси можно также осуществлять двумя способами: путем отвода тепла через теплообменные поверхности кристаллизатора или же контактным методом, смешивая раствор  $F$  с предварительно охлажденным до определенной температуры растворителем  $R$ .

Полученную на стадии кристаллизации суспензию, состоящую из кристаллической  $K$  и жидкой  $M$  фаз, направляют на стадию сепарации  $\Phi$ . В результате получают кристаллическую фракцию  $S$  концентрацией  $x_S$  и жидкую фракцию  $L$  с концентрацией  $x_L$ . Если стадия сепарации кристаллической суспензии проводится при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то содержание основного компонента в отделенном маточнике  $x_L$  обычно равно концентрации маточника  $x_M$ , получаемого на стадии кристаллизации [4]. В свою очередь, содержание целевого компонента в маточнике  $x_M$  зависит от состава исходного продукта  $x_{FT}$ , относительного расхода растворителей  $P$  и  $R$ , а также от температуры охлаждения раствора  $F$  на стадии кристаллизации. Величину  $x_M$  можно определить из построения процесса разделения на диаграмме равновесия фаз. Содержание основного вещества в конечном продукте  $x_S$  зависит от захвата маточника кристаллами на стадии сепарации [4]. Чем полнее отделяется маточник от кристаллов, тем ближе концентрация  $x_S$  к равновесному составу кристаллической фазы  $x_K$ .

Материальный баланс рассматриваемого процесса перекристаллизации в целом описывается системой уравнений:

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

$$F_T x_T + P x_P + R x_R = S x_S + L x_L, \quad (2)$$

где  $x_T, x_P, x_R, x_S, x_L$  – содержание очищаемого компонента  $A$  в исходном веществе  $F_T$ , растворителях  $P$  и  $R$ , маточнике  $L$  и кристаллической фазе  $S$ .

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

$$\beta_S = \frac{S}{F_T} = \frac{(x_T - x_L) - a_P(x_L - x_P) - a_R(x_L - x_R)}{x_S - x_L}, \quad (3)$$

где  $a_P = P/F_T$  – относительный расход растворителя  $P$ ,  $a_R = R/F_T$  – относительный расход растворителя  $R$ .

При этом коэффициент извлечения целевого компонента с очищенным продуктом составляет

$$\eta_{ИЗ} = \frac{S x_S}{F_T x_{FT}} = \beta_S \frac{x_S}{x_T}. \quad (4)$$

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

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

$$F_T x_T + P x_P = F x_F; \quad (6)$$

$$F_T y_T + P y_P = F y_F, \quad (7)$$

где  $y_T, y_P, y_F$  – содержание примесей в исходном веществе  $F_T$ , растворителе  $P$  и в получаемом растворе  $F$ .

При совместном решении уравнений (5) и (6) получается следующая зависимость для расчета относительного расхода растворителя  $P$  для получения раствора  $F$  с заданной концентрацией  $x_F$

$$a_P = \frac{P}{F_T} = \frac{x_T - x_F}{x_F - x_P}. \quad (8)$$

Используя уравнение (7) можно определить содержание примеси в растворе  $F$

$$y_F = \frac{y_T - a_P y_P}{1 + a_P}. \quad (9)$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

$$F_T c_T t_T + P c_P t_P + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T, \quad (10)$$

где  $r_T, c_T$  – теплота растворения и теплоемкость исходного продукта;  $c_F$  – теплоемкость получаемого раствора;  $c_P$  – теплоемкость растворителя.

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

$$q_H = \frac{Q_H}{F_T} = r_T - c_T t_T + \quad (11)$$

$$+ a_F c_F t_F - a_P c_P t_P,$$

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

Как уже указывалось выше, на **стадии кристаллизации** растворов  $F$  смешивается с растворителем  $R$ . При этом материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F + R = K + M; \quad (12)$$

$$Fx_F + Rx_R = Kx_K + Mx_M; \quad (13)$$

$$Fy_F + Ry_R = Ky_K + My_M, \quad (14)$$

где  $y_R, y_K, y_M$  – содержание примесей в растворителе  $R$ , кристаллах  $K$  и маточнике  $M$ .

Решая совместно уравнения (12) и (13), получим зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\beta_K = \frac{K}{F_T} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{x_K - x_M}. \quad (15)$$

Если принять, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз, то концентрации  $x_K$  и  $x_M$  можно установить по диаграмме равновесия фаз при выбранной температуре  $t_\phi$ . В случае разделения смесей, не образующих твердых растворов (смесей эвтектического типа), концентрация кристаллической фазы равна  $x_K = 1$ .

При совместном рассмотрении уравнений (12) и (14) можно также получить зависимость для расчета содержания примесей в маточнике

$$y_M = \frac{(1 + a_P)y_F + a_R y_R - \beta_K y_K}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (16)$$

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации имеет вид

$$Fc_F t_F + Rc_R t_R + Kr_{KP} = Kc_K t_\phi + Mc_M t_\phi + Q_0, \quad (17)$$

где  $c_R, c_K$  и  $c_M$  – теплоемкости растворителя  $R$ , кристаллической фазы  $K$  и маточника  $M$ ;  $r_{KP}$  – теплота кристаллизации очищаемого вещества;  $t_R$  – температура растворителя, поступающего на стадию кристаллизации;  $t_\phi$  – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (17) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты, отводимой на стадии охлаждения

$$q_0 = \frac{Q_0}{F_T} = a_F c_F t_F + a_R c_R t_R - \varphi_M c_M t_\phi + \varphi_K (r_{KP} - c_K t_\phi). \quad (18)$$

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

$$K + M = S + L; \quad (19)$$

$$Kx_K + Mx_M = Sx_S + Lx_L; \quad (20)$$

$$Ky_K + My_M = Sy_S + Ly_L. \quad (21)$$

При совместном рассмотрении уравнений (19) и (20) для случая, когда  $x_M = x_L$ , получается зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы

$$\beta_S = \beta_K \frac{x_K - x_M}{x_S - x_M} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{x_S - x_M}. \quad (22)$$

В уравнение (22) входит неизвестная пока величина  $x_S$  (содержание очищаемого вещества в отделенной кристаллической фазе  $S$ ). Эта величина зависит от эффективности стадии сепарации (полноты отделения маточника от кристаллической фазы) и состава маточника  $x_M$ .

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

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_K - x_S}{x_K - x_M}, \quad (23)$$

где  $M'$  – масса захватываемого маточника кристаллической фазой.

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]. При разделении кристаллических суспензий методом вакуумной фильтрации величина  $m$  как правило составляет 0.05 – 0.1, а при использовании фильтрующих центрифуг она равна 0.01 – 0.03. Зная величину захвата маточника  $m$ , из выражения (23) можно определить содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе

$$x_S = x_K - m(x_K - x_M). \quad (24)$$

После подстановки  $x_S$  из (24) в выражение (22) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы (очищенного продукта)

$$\varphi_S = \frac{\varphi_K}{1 - m} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{(x_K - x_M)(1 - m)}. \quad (25)$$

При совместном рассмотрении уравнений (19) и (21) с учетом выражения (25) получается следующая зависимость для расчета содержания примеси в отделенной кристаллической фазе

$$y_S = (1 + m)y_K + \frac{m(1 + a_P)y_T}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (26)$$

Для систем не образующих твердых растворов,  $y_K = 0$ . В этом случае выражение (26) будет иметь вид

$$y_S = \frac{m(1 + a_P)y_T}{1 + a_P + a_R - \beta_K} = \frac{my_T}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (27)$$

Используя полученные теоретические зависимости, нами был выполнен анализ влияния различных параметров на процесс перекристаллизации нитратов натрия и калия из водно-этанольных растворов. При этом в качестве растворителя  $P$ , хорошо растворяющего указанные соли, выступала вода, а в качестве раст-

ворителя  $R$ , плохо растворяющего соли, использовался этиловый спирт. При таком анализе было принято, что на стадии растворения и кристаллизации растворителя  $P$  и  $R$  подаются в чистом виде, и на этих стадиях достигается полное равновесие фаз.

Проведенные расчеты показали, что довольно сильное влияние на рассматриваемый процесс разделения оказывает относительный расход растворителя  $a_p$  на стадии растворения. С его повышением происходит закономерное разбавление раствора  $F$ . При этом соответственно наблюдается понижение его концентрации  $x_F$ . Увеличение расхода растворителя  $a_p$  при постоянных значениях температуры получаемых растворов  $t_F$  приводит к повышению расхода тепла, подводимого на стадии растворения  $q_n$  (рис. 2). Это связано с тем, что с ростом величины  $a_p$  увеличивается поток раствора  $F$ , нагреваемого на стадии растворения до заданной температуры  $t_F$ . Аналогичное же влияние на расход тепла  $q_n$  оказывает повышение температуры  $t_F$  при постоянном расходе растворителя  $a_p$ .

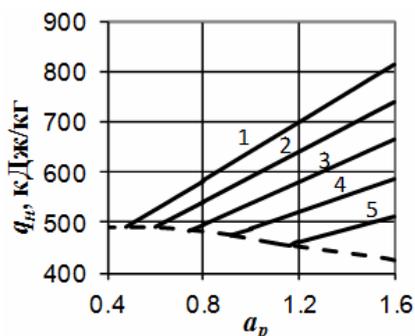


Рис. 2. Зависимость расхода тепла  $q_n$ , подводимого на стадии растворения, от удельного расхода растворителя  $a_p$  ( $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 20^\circ\text{C}$ ):  
1 –  $t_F = 40^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_F = 50^\circ\text{C}$ ; 3 –  $t_F = 60^\circ\text{C}$ ;  
4 –  $t_F = 70^\circ\text{C}$ ; 5 –  $t_F = 80^\circ\text{C}$ . ---- расход тепла при получении насыщенных растворов  $\text{KNO}_3$ .

Как известно, минимальный расход растворителя  $a_p$  на стадии растворения имеет место при получении насыщенного раствора  $x_F = x_n$ . В свою очередь, величина  $x_n$  зависит от температуры нагрева раствора  $t_F$ . С повышением данной температуры концентрация  $x_n$  для большинства веществ возрастает. Поэтому снижение расхода растворителя  $a_p$  потребует повышения температуры нагрева раствора  $t_F$  на стадии растворения. На рис. 2 приведены данные по влиянию  $a_p$  на расход тепла  $q_n$  при получении насыщенных растворов (пунктирная линия).

Анализ стадии растворения показал также, что для водных растворов нитратов калия и натрия минимальный расход тепла для получения насыщенных растворов относительно слабо зависит от расхода  $a_p$ . Заметим, что в реальных условиях перекристаллизации перегрев растворов на стадии растворения исходных

веществ обычно составляет  $5-10^\circ\text{C}$ . С увеличение температуры растворителя  $t_p$  и температуры исходного вещества  $t_{FT}$ , подаваемых на стадию растворения, расход тепла на данной стадии растворения  $q_n$  закономерно понижается.

Изменение величин  $a_p$ ,  $x_F$  и  $t_F$  на стадии растворения естественно отражается на последующей стадии кристаллизации. Так, повышение температуры  $t_F$  при неизменной концентрации раствора  $x_F$  и постоянных значениях температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_\phi$ , а также при неизменном расходе растворителя  $a_R$ , приводит к соответствующему увеличению количества отводимого тепла на стадии кристаллизации  $q_o$ .

На процесс разделения, естественно, сильное влияние оказывает относительный расход растворителя  $a_R$ , подаваемого на стадию кристаллизации. С его повышением увеличивается выход кристаллической фазы  $\beta_K$  (рис. 3). При этом выход маточника соответственно падает. С ростом величины  $a_R$  наблюдается также закономерное увеличение количество отводимого тепла  $q_o$  (рис. 4).

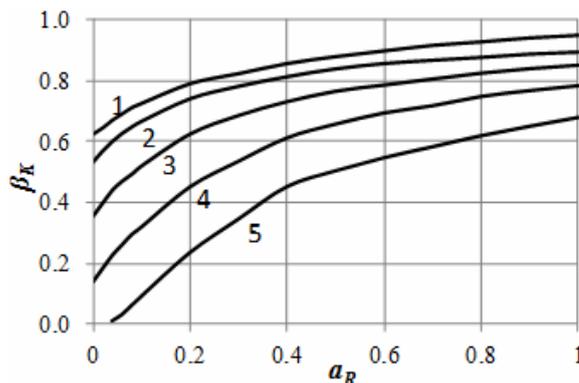


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллической фазы  $\beta_K$  от расхода растворителя  $a_R$  при различных температурах охлаждения (система нитрат калия – вода – этиловый спирт,  $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 20^\circ\text{C}$ ):  
1 –  $t_\phi = 25^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_\phi = 30^\circ\text{C}$ ; 3 –  $t_\phi = 40^\circ\text{C}$ ;  
4 –  $t_\phi = 50^\circ\text{C}$ ; 5 –  $t_\phi = 60^\circ\text{C}$ .

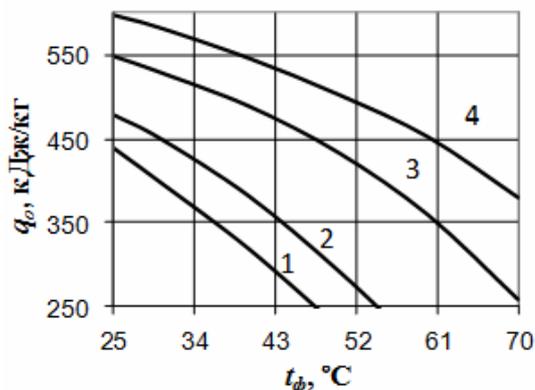


Рис. 4. Зависимость количества отводимого тепла на стадии кристаллизации от температуры охлаждения (система нитрат калия – вода – этиловый спирт,  $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 20^\circ\text{C}$ ): 1 –  $a_p = 0$ ; 2 –  $a_p = 0.1$ ;  
3 –  $a_p = 0.5$ ; 4 –  $a_p = 1$ .

Существенное влияние на процесс разделения оказывает также температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации  $t_{\phi}$ . С ее повышением выход кристаллической фазы  $\varphi_K$  снижается (см. рис. 3), а выход отделенного маточника растет. При этом тепловой поток  $q_o$  (рис. 4) с ростом  $t_{\phi}$  уменьшается. Увеличение температуры растворителя  $t_R$ , подаваемого на стадию кристаллизации, приводит к некоторому повышению величины  $q_o$ .

Изменение параметров процессов на стадии растворения и кристаллизации  $a_P, x_F, t_F, a_R, t_{\phi}$ , естественно, отражается и на выходе, и составе конечных продуктов разделения  $\beta_S, \beta_L, x_S, x_L, y_S$ , а также на коэффициентах извлечения целевых компонентов  $\eta_{из}$ . Проведенные расчеты показали, что изменение величин  $x_F, a_R, t_{\phi}$  оказывает примерно такое же влияние на величины  $\beta_S, \beta_L$ , как и на величины  $\beta_K, \beta_M$ . С увеличением величины  $a_R$  и понижением температуры  $t_{\phi}$  при прочих равных параметрах коэффициент извлечения  $\eta_{из}$  повышается. Состав отделяемого маточника  $x_L$  определяется в основном температурой охлаждения раствора  $F$  на стадии кристаллизации  $t_{\phi}$ . Концентрация же примесей в отделенной кристаллической фазе  $y_S$  зависит от их содержания в исходном веществе  $y_T$ , выхода кристаллической фазы  $\beta_K$  и коэффициента захвата  $m$  маточника кристаллической фазы на стадии сепарации (рис. 5). С повышением величин  $y_T$  и  $\beta_K$  концентрация  $y_S$  возрастает. Более полное отделение маточника от кристаллов (понижение коэффициента  $m$ ) снижает концентрацию  $y_S$ .

Проведенный анализ показал, что процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей, в зависимости от выбранных режимов проведения его стадий, позволяет достичь снижения остаточного содержания примесей в очищаемых кристаллах в 10-40 раз по

сравнению с их содержанием в исходных продуктах.

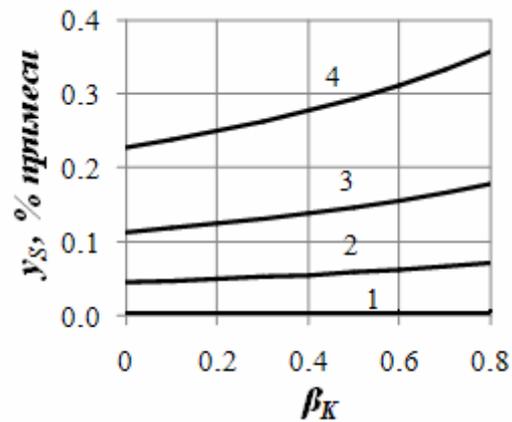


Рис. 5. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте  $y_S$  от выхода кристаллической фазы  $\beta_K$  (система нитрат калия – вода – этиловый спирт,  $x_F = 50\%$ ,  $t_R = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $a_R = 0.2$ ,  $a_P = 1$ ,  $m = 0.05$ ):  $y_T = 0\%$  (1);  $y_T = 2\%$  (2);  $y_T = 5\%$  (3);  $y_T = 10\%$  примесей (4).

Сопоставление рассматриваемого процесса перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей с обычным процессом перекристаллизации показало, что применение бинарных растворителей увеличивает выход очищенных продуктов, а также позволяет проводить процесс в удобном интервале температур. Окончательный выбор того или иного варианта разделения и технологических режимов его осуществления очевидно следует производить на базе технико-экономического анализа с учетом затрат, связанных с регенерацией используемых растворителей.

*Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Маллин Дж.У. Кристаллизация. – М.: Металлургия, 1965. 342 с.
2. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
3. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. – М.: Химия, 1975. 352 с.
4. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
5. 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.
6. Носов Г.А., Казеева Н.И., Попов Д.А. Фракционная кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 51–54.