

Непряхин Владислав Юрьевич

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
студент 2 курса магистратуры, факультета технологии неорганических
веществ и высокотемпературных материалов, Москва
Nepriakhin Vladislav Yurievich, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
2st year graduate student of the faculty of technology of inorganic substances
and high-temperature materials, Moscow

Почиталкина Ирина Александровна.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
д.т.н., профессор, профессор кафедры технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов, Москва
Pochitalkina Irina Alexandrovna, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
doctor of technical sciences, professor, professor of the department
of technology of inorganic substances and electrochemical processes, Moscow

**АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ НИТРАТА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА ЯЗЫКЕ ПРОГРАММИРОВАНИЯ PYTHON
AN ALGORITHM FOR MODELING THE PROCESS
OF PURIFICATION OF INORGANIC SUBSTANCES BY RECRYSTALLIZATION
IN THE PYTHON PROGRAMMING LANGUAGE**

Аннотация: Процесс перекристаллизации является одним из самых распространенных методов очистки в технологии неорганических веществ. Предложен алгоритм моделирования процесса очистки нитрата кобальта от нитрата меди на языке программирования Python. Показана расчетная модель очистки продукта от примеси методом перекристаллизации, позволяющая определить степень очистки вещества и облегчить расчет сложного процесса, включая материальный баланс, решение системы линейных уравнений, сложные функции с нецелочисленными показателями степени и другие.

Abstract: The recrystallization process is one of the most common purification methods in the technology of inorganic substances. An algorithm for modeling the process of purification of cobalt nitrate from copper nitrate in the Python programming language is proposed. A calculated model of purification of a product from impurities by recrystallization is shown, which makes it possible to determine the degree of purification of a substance and facilitate the calculation of a complex process, including material balance, solving a system of linear equations, complex functions with non-integer exponents, and others.

Ключевые слова: процесс очистки, перекристаллизация, нитрат кобальта, моделирование, программирование на языке Python.

Keywords: crystallization process, high purity substances, modeling, programming.

Введение

Развитие языка программирования Python и расширение списка его библиотек обеспечило возможность оптимизации обработки результатов расчетов различных химико-технологических процессов. Благодаря своей гибкости этот мощный и в то же время простой в освоении язык программирования привлекает разработчиков [1, 2].

Процесс кристаллизации широко используется в технологии неорганических веществ для выделения монокомпонента из смеси. Широкий ассортимент продуктов химической технологии различной квалификации и назначения предполагает схемы их получения, сложность которых обеспечивает продуктам заявленное качество. В их числе технические продукты, химические реактивы и особо чистые вещества, которые необходимы в различных отраслях промышленности, в том числе и высокотехнологичных, а также науки в целом.



Наличие адекватной модели процесса обеспечивает воспроизводимость экспериментальных данных при получении материалов с заданными свойствами. В этой связи для составления той или иной технологической схемы производства необходим корректный балансовый расчет затрачиваемых ресурсов и компонентов [3, 4].

Существует множество физико-химических методов очистки неорганических веществ от примесных компонентов, в число которых входят промывка, экстракция, дистилляция, перекристаллизация, зонная плавка и др. Однако, в тех случаях, когда очищенное вещество представляет собой твердый продукт, большинство методов неприменимы [5, 6].

В зависимости от вида примесей, входящих в состав основного компонента, и, подразделяемых на адсорбционные и изоморфные, выбирается метод очистки. Адсорбционно захваченные примеси удаляются методом промывки, а изоморфные – широко распространенным методом перекристаллизации. Возникновение последних связано с образованием растворов замещения [6, 7].

В процессе образования твердого вещества из пересыщенного раствора формируется кристаллическая решетка. Даже в случае, когда она в большей степени сформирована основным веществом, частично присутствующие примесные компоненты ее деформируют, что приводит к изменению свойств продукта. Для решения проблемы в промышленности и лабораториях применяют процесс перекристаллизации [7].

Включение в твердую фазу примесей объясняется правилом Гольдшмидта: образование изоморфных смесей с широким диапазоном концентраций возможно при тождестве зарядов и близких поляризуемости замещающих друг друга ионов (или атомов), если их ионные радиусы различаются не более чем на 15%. По этой причине, при расчете процесса кристаллизации учитывают включения примесей в твердую фазу, оцениваемых коэффициентом распределения примеси (уравнение 1) [5-7]:

$$D = \frac{C_{2T}/C_{1T}}{C_{2M}/C_{1M}} \quad (1)$$

где C_T , C_M – концентрации веществ в твердой фазе или маточном растворе; индекс 1 – основное вещество; индекс 2 – примесь.

Целью исследования являлось создание расчетной модели процесса очистки нитрата кобальта от нитрата меди методом перекристаллизации.

Экспериментальная часть

Расчет процесса перекристаллизации выполняли на примере 6-ти водных кристаллогидратов нитрата кобальта, являющегося основным веществом и нитрата меди – примеси, их количества и концентрации основного вещества и примеси в очищаемых кристаллах.

Методика моделирования процесса состояла из нескольких этапов, включающих расчет: 1) массы примеси в растворе; 2) растворимости основной соли; 3) концентрации ионов меди; 4) суммарной массы воды в растворе; 5) концентрации основного вещества в растворе; 6) составлении материального баланса без учета изоморфно-адсорбционного коэффициента; 7) перерасчет материального баланса с учетом изоморфно-адсорбционного коэффициента [6, 7].

На первом этапе расчета задавались массой очищаемого раствора, например, $m_{p-ра}=100$ г и концентрацией катиона примеси в растворе, $C(Cu^{2+}) = 0,1$ г/г, после чего рассчитывалась масса 6-ти водной соли, по уравнению 2:

$$m(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{C(Cu^{2+}) \cdot M(Cu^{2+})}{M(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = \frac{0,1 \times 63,5}{295,6} = 0,4655 \text{ г} \quad (2)$$

Масса нитрата кобальта в растворе составляет:

$$m(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = m_{p-ра} - m(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 100 - 0,4655 = 99,5345 \text{ г}$$

При использовании других исходных веществ и параметров, в программный код вводятся дополнительно текущие значения. Программный код распределения веществ по массе в растворе представлен на рисунке 1.



```

Ср=input("Введите концентрацию изоморфной примеси, Ср, г/г: ")
#name1=input("Введите формулу вещества, подвергаемого очистке от примеси")
#name2=input("Введите формулу изоморфной примеси")
M1=input("Введите молекулярную массу кристаллогидрата очищаемого вещества")
M1without=input("Введите молекулярную массу безводной соли основного вещества")
M2=input("Введите молекулярную массу кристаллогидрата примеси")
M22=input("Введите молекулярную массу катиона изоморфной примеси")
#mp2=Ср*M22/M2
mp2=float(Ср)/(float(M22)/(float(M2)))

# Масса изоморфной примеси не должна превышать 1 грамма
print("\n", "Масса примеси в очищаемом веществе "\n" "mp2=", round(mp2, 4), " г/г")
#print("mp2=", mp2)
#print("mp2=", float(Ср)/(float(M22)/(float(M2))))
print("\n", "Для последующих расчетов необходимо задаться массой очищаемого раствора, г")
msol=input("Задаеся массой раствора, msol=")
mp1=float(msol)-float(mp2)
print("Масса очищаемого вещества", "\n" "mp1=", round(mp1, 4), " г")
    
```

Рис. 1 – Этап ввода исходных данных и расчет массы примеси в растворе

На втором этапе расчета определяли растворимость очищаемой соли, значение которой зависит от температуры. Например, температура растворения исходной соли составляет 60°C, а кристаллизации 20°C. Согласно справочным данным [8] растворимость безводной соли нитрата кобальта Р (Co²⁺) при 60°C составляет (Р) 167,4 г/100 г воды. Для расчета растворимости Р₁ безводной соли и кристаллогидрата необходимо воспользоваться выражениями 3 и 4 [8].

$$P_1(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = \frac{P}{P+100} = \frac{167,4}{167,4+100} = 0,6260 \text{ г/г} \quad (3)$$

$$P_1(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{P_1(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)}{M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) / M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,6260}{183/291} = 0,9955 \text{ г/г} \quad (4)$$

Программный код второго этапа представлен на рисунке 2

```

#Расчет растворимости соли
#Необходимо выбрать при какой температуре будет проводится процесс растворения соли и кристаллизации
#Из справочных данных (справочник Лурье) выбираем растворимость соли при заданной температуре
p1=input("Введите растворимость соли кристаллогидрата основного вещества")
p11=float(p1)/(float(p1)+100)
print("Растворимость безводной основной соли", "\n" "p11=", round(p11,4), " г/г")
p1water=(float(p11)/(float(M1without)/float(M1)))
print("Растворимость кристаллогидрата основной соли", "p1water=", round(p1water, 4), " г/г")
    
```

Рис. 2 – Расчет растворимости безводной и кристаллогидратной соли нитрата кобальта

На третьем этапе рассчитывали концентрации примеси (иона меди) в растворе при дополнительном введении воды для растворения кристаллов, используя выражения 5.

$$C(\text{Cu}^{2+}) = \frac{m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) - m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кристалл}}}{m_{\text{p-ра}} + m(\text{H}_2\text{O})_{\text{разб}}} \quad (5)$$

Для расчета данного параметра требуется оценить массу вносимой воды непосредственно для проведения процесса растворения кристаллогидратов солей по уравнению 6:

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{разб}} = \frac{m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}{P_1(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} - m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

Программный код данного этапа представлен на рисунке 3.

```

#Расчет концентрации ионов меди в растворе
watersodi=input("Введите количество молекул воды, которое содержится в кристаллогидрате основной соли")
#watersodi=6
watersod2=input("Введите количество молекул воды, которое содержится в кристаллогидрате примеси соли")
#watersod2=6
mwaterkrist2=float(mp2)*(18*float(watersod2)/float(M2))
mwatersolve=float(mp1)/float(p1water)-float(mwaterkrist2)
if mwatersolve<=0:
    print("mwatersolve=",mwatersolve,4)
    print("Поскольку масса для растворения кристаллогидратов получилась отрицательна, то перед началом решения необходимо провести процесс выпаривания перед началом расчета ваших веществ","\n","*****","\n","Проведите процесс выпаривания перед началом расчета ваших веществ","\n","*****","\n")
else:
    print("Масса воды, необходимая для растворения кристаллогидратов для последующего процесса растворения", "\n", "mwatersolve=", mwatersolve)
    #концентрация катиона примеси в растворе
    Cpri=(float(mp2)-float(mwaterkrist2))/(float(msol)+float(mwatersolve))
    print("Концентрация катиона примеси в растворе", "\n" "Cpri=", round(Cpri,5), " г/г")

#Общая масса кристаллической воды
mwaterkristtotal=float(mp1)*(float(watersodi)*18/float(M1))+float(mp2)*(float(watersod2)*18/float(M2))
mwatertotal=float(mwaterkristtotal)+float(mwatersolve)
print("Общая масса воды (добавляемая и содержащаяся в кристаллогидратах)", "\n" "mwatertotal=", round(mwatertotal,4), " г")
msolvetotal=float(msol)-float(mwatersolve)
    
```

Рис. 3 – Расчет концентрации катиона меди при разбавлении раствора

В программе дополнительно использован оборот If во избежание получения отрицательного значения массы воды для разбавления. Отрицательное значение получается в тех случаях, когда требуется предварительное упаривание раствора для увеличения выхода кристаллов.



На четвертом этапе проводили расчет суммарной массы воды, содержащейся в растворе, используя выражения 7-8, программный код которого представлен на рисунке 4.

$$m(H_2O)_{\text{общ.кристалл}} = \sum m_{\text{соли}} \times \frac{M(H_2O)}{M(\text{соли})} \quad (7)$$

$$m(H_2O)_{\text{общ}} = m(H_2O)_{\text{разб}} + m(H_2O)_{\text{общ.кристалл}} \quad (8)$$

```
#Общая масса кристаллической воды
mwaterkristtotal=float(mp1)*(float(watersod1)*18/float(M1))+float(mp2)*(float(watersod2)*18/float(M2))
mwatertotal=float(mwaterkristtotal)+float(mwatersolve)
print("Общая масса воды (добавляемая и содержащаяся в кристаллогидратах)", "\n" "mwatertotal=", round(mwatertotal,4), "r")
msolvetotal=float(msol)+float(mwatersolve)
```

Рис. 4 – Расчет суммарной массы воды в растворе

Для расчета концентрации основного вещества в растворе (пятый этап), воспользовались приближением, приняв концентрацию основного вещества равной его растворимости при температуре кристаллизации $C(Co^{2+})=P_1(Co^{2+})_{20^{\circ}}$. На основании этого, концентрация основного вещества (безводной соли) рассчитывалась аналогично уравнению 3: $C_1=0,5$ г/г, а кристаллогидрата по выражению 4: $C_{11}(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 0,7951$ г/г. Программный код данного этапа представлен на рисунке 5.

```
#Расчет концентрации основного вещества в растворе
#После расчета процесса растворения соли необходимо провести сам процесс кристаллизации. Задаем необходимой температурой и ра
print("\n", "Определение концентрации основного вещества при температуре кристаллизации")
p1without=input("Введите растворимость безводной соли при температуре кристаллизации, г/г")
C1sod=float(p1without)/(100+float(p1without))
#Растворимость кристаллогидрата основной соли при температуре кристаллизации
C1sodkrist=float(C1sod)/(float(M1without)/float(M1))
print("\n", "Растворимость (Концентрация) безводной соли основного вещества", "\n", "C1sod=", round(C1sod,4), "r/r")
print("\n", "Растворимость кристаллогидрата основной соли", "\n", "C1sodkrist=", round(C1sodkrist,4), "r/r")
```

Рис. 5 – Расчет концентрации основного вещества

Шестым этапом для составления материального баланса в первом приближении (без учета включений примеси в твердую фазу) принято допущение, что в твердой фазе присутствует только очищаемое вещество ($C_{T1}=1$), тогда выражение материального баланса примет следующий вид (уравнение 9). Второе выражение в уравнении 9 составлено с расчетом на сухой кристалл. Системы линейных уравнений в Python (уравнение 9) решали при помощи матричного метода, представленного на рисунке 6.

$$\begin{aligned} m_{1T} + m_{1ж} &= m_{\text{общ}} \\ m_{1T} \times C_{T1} + m_{ж} \times C_{ж1} &= m_1 \end{aligned} \quad (9)$$

```
#Составление материального баланса процесса кристаллизации
mAsod=float(mp1)*float(M1without)/float(M1)
b1=np.array([[1, 1], [1, C1sod]])
b11=np.array([float(msolvetotal), float(mAsod)])
br=np.linalg.inv(b1).dot(b11)
print("Результаты расчета материального баланса", "\n", "Масса твердой и жидкой фазы", "\n", br)
m1solid=br[0]
m1liquid=br[1]
print("Результаты расчета материального баланса", "\n", "Масса твердой фазы основного вещества", round(m1solid,4), "r", "\n", "M
```

Рис. 6 – Расчет материального баланса без учета изоморфно-адсорбционного коэффициента

Из данного этапа получены результаты расчета в первом приближении: масса основного вещества в жидкой и твердой фазе $m_{1ж}=75,7146$ г, $m_{1ТВ}=24,7366$ г, соответственно.

На седьмом этапе расчета процесса кристаллизации учитывалось содержание примеси в твердой фазе с помощью коэффициента распределения (D_x), который индивидуален для 2-х различных веществ. Согласно [7, 8] коэффициент D_x для нитратов кобальта и меди равен 0,13, а при помощи выражения 10 определим массу примеси в твердой фазе.

$$D_x = \frac{C_{BT} \times C_{Aj}}{C_{Bж} \times C_{AT}} = \frac{m_{BT} \times m_{Aj}}{m_{Bж} \times m_{AT}} \quad (10)$$

Из выражения 10 получаем соотношение масс примеси в жидкой и твердой фазе, для определения которых необходимо составить второе уравнение (выражение 11).



$$\begin{aligned} m_{BT} &= 0,0534 \times m_{BЖ} \\ m_B &= m_{BЖ} + m_{BT} \end{aligned} \quad (11)$$

Решение полученной системы уравнений аналогично предыдущему. Вычислив массу примеси в твердой фазе, $m_{2T}=0,0236$ г, проводим перерасчет концентрации основного вещества в твердой фазе, после чего составляем материальный баланс.

Масса основного вещества в твердой фазе равна:

$$m_{1T \text{ ист}} = m_{1T} - m_{2T} = 24,7366 - 0,0236 = 24,7129 \text{ г}$$

Его концентрация в твердой фазе:

$$C_{1T} = \frac{m_{1T \text{ ист}}}{m_T} = \frac{24,713}{24,7366} = 0,999 \text{ г/г}$$

С учетом изоморфно-адсорбционного коэффициента отмечаем уменьшение концентрации основного вещества в твердой фазе, следовательно, оставшаяся часть основного вещества находится в жидкой фазе. Ее значение определяем из пропорции:

$$\begin{aligned} m_{1T} &= C_1 X \\ m_{1T} - m_{2T} &= X = 0,5001 \text{ г/г} \end{aligned}$$

Уравнение материального баланса с учетом включения примеси в твердую фазу примет следующий вид:

$$\begin{aligned} m_T + m_{ж} &= m_{\text{общ}} \\ m_T \times C_{T1} + m_{ж} \times C_{ж1} &= m_1 \\ m_T + m_{ж} &= 100,4511 \\ m_T \times 0,999 + m_{ж} \times 0,5001 &= 62,5939 \end{aligned}$$

Используя по аналогии матричный метод, получаем значение распределения массы основного вещества в твердой и жидкой фазе:

$$m_{1T} = 24,7602 \text{ г}; m_{1ж} = 75,6909 \text{ г}$$

В программном коде данный этап представлен на рисунке 7.

```
#Учитываем изоморфно-адсорбционный коэффициент в расчетах #mBT*mAJ/(mBJ*mAT)
Dx=input("Введите значение изоморфно-адсорбционного коэффициента")
#Dx=0.13
#Истинная масса примеси в твердой фазе
m2solid=(float(Dx)*float(m1solid))/(float(m1liquid)*float(c1sodkrist))
print("Соотношение содержания примеси в твердой и жидкой фазы", "\n", "mBT=число*mBJ", "\n", "m2solid=", round(m2solid,4), "*mB
#m2=mBJ+mBT
#Количество примеси в жидкой фазе
m2liquid=mp2/(1+m2solid)
#Количество примеси в твердой фазе
m2solid=mp2-m2liquid
print("Количество примеси в твердой фазе", "\n", "mBT=", round(m2solid,4), "г", "\n", "Количество примеси в жидкой фазе", "\n"
m1solidnew=m1solid-m2solid
print("Следовательно истинная масса основного вещества A в твердой фазе составляет:", "\n", "mAT=", round(m1solidnew,4), "г",
print("\n")
print("Поскольку содержание веществ в растворе поменялось, то необходимо пересчитать материальный баланс процесса кристаллизац

#Перерасчет концентрации основного вещества
C1solid=m1solidnew/m1solid #Содержание основного вещества в твердой фазе
C1sod=(m1liquid+m2solid)*C1sod/m1liquid #концентрация(растворимость) основного вещества

a1=np.array([[1, 1], [C1solid, C1sod]])
a11=np.array([float(msolvetotal), float(mAsod)])
ar=np.linalg.inv(a1).dot(a11)
print("Результаты пересчитанного материального баланса процесса кристаллизации", "\n", "Масса твердой и жидкой фазы", "\n")
m1solidnew=ar[0]
m1liquidnew=ar[1]
print("Масса твердой фазы основного вещества", "mAT=", round(m1solidnew,4),"г", "\n", "Масса жидкой фазы основного вещества", "
```

Рис. 7 – Расчет материального баланса с учетом изоморфно-адсорбционного коэффициента

По результатам расчета материального баланса процесса кристаллизации получаем массу полученных кристаллов и содержание основного вещества и примеси в твердой фазе:

Таким образом, приход материального баланса включает в себя: растворенные кристаллы 100,4511 г, в том числе $m_1=99,5345$ г, $m_2=0,4655$ г, $m_{H_2O}=0,4512$; а расход: суспензию 100,4512 г, состоящую из твердой фазы $m_T=24,7602$ г, в том числе $m_{T1}=24,7366$ г и $m_{T2}=0,0236$ и жидкой фазы $m_{ж}=75,6909$ г, в том числе $m_{ж1}=60,1805$ г, $m_{ж2}=0,4419$ г, $m_{H_2O}=15,0685$

По результатам расчета видно, что из 100 г исходного раствора в твердую фазу перешло 24,7602 г основного вещества, что составляет 24,9% масс, оставшаяся часть – 75,1 % находится в жидкой фазе.



Согласно [9] чистота полученного нитрата кобальта по основному компоненту составляет 99,9% масс., что соответствует квалификации ч.д.а.

Заключение

Представлен алгоритм процесса очистки кристаллогидрата нитрата кобальта от кристаллогидрата нитрата меди методом перекристаллизации с учетом изоморфной примеси последнего на языке программирования Python. Благодаря разнообразию его библиотек показана возможность выполнения балансовых расчетов, включая решение системы линейных уравнений, сложные функции с нецелочисленными показателями степени и другими для определения количественных показателей процесса: степени очистки и концентрации основного вещества и примеси, значительно облегчающих расчет сложных процессов.

Список литературы:

1. Язык программирования Python [Электронный ресурс]. Официальный сайт Python. URL: <https://www.python.org/> (27.07.2024).
2. Python for Data Science Handbook by Jake VanderPlas [Электронный ресурс]. URL: <https://jakevdp.github.io/PythonDataScienceHandbook/> (27.07.2024).
3. Туницкий Н.Н., Девярых Г.Г., Петров П.С., Торлин Б.З. – Ж. техн. Физ., 1958, т. 28, №4, с. 881-885.
4. Девярых Г.Г., Борисов Г.К. – Докл. АН СССР, 1963, т. 149, №6, с. 1293-1294.
5. Rutherford W.M. Weyler F.W., Ecs C.F. – Rev. Sci. Instrum., 1968, vol/ 39 N1, p. 94-100.
6. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М: Наука, 1981. 320 с.
7. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд-во «Химия», 1969, с. 480.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработано и дополненное. Изд-во «Химия», М., 1971 г. с.456.
9. ГОСТ 4528-78. Реактивы. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный. Технические условия. – Введ. С 01.07.1979 – М.: Издательство стандартов, 1989, с. 16.

