

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА –
ДИИЗОПРОПИЛАМИН**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Данилиной Вероники Владимировны

Научный руководитель

д.х.н., доцент

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2017 г.

Введение

Влияние неорганических солей на взаимную растворимость двухкомпонентных жидких гомогенных систем изучено в большом числе работ. Изучение влияния природы компонентов бинарного растворителя, добавление соли, ее концентрации и температуры на эффект высаливания имеет большое теоретическое значение, а так же позволяет находить оптимальные условия для промышленных процессов, в частности, селективной экстракции, ректификации, экстрактивной кристаллизации.

В течение многих лет в лаборатории физико–химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования эффектов всаливание–высаливание в тройных системах соль–бинарный растворитель. Такие исследования позволяют установить температуру начала расслаивания в тройной системе, выявить эффекты всаливания–высаливания, а так же выяснить особенности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с изменением температуры. Анализ полученных изо– и политермических данных дает наиболее полную и ценную информацию для оценки эффективности применения органического растворителя в процессах экстрактивной кристаллизации, а так же высаливающего действия соли при различных температурах.

Наше исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин **с целью** выяснения возможности ее применения для высаливания амина нитратом натрия из водных растворов и экстрактивной кристаллизации соли.

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин в широком интервале температур.
2. Определить эффект высаливания диизопропиламина из водных растворов под действием нитрата натрия при различных температурах.
3. Оценить изменение растворимости нитрата натрия в воде под действием диизопропиламина.

В выпускную квалификационную работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: экстрактивная кристаллизация в тройных системах соль – бинарный растворитель и характеристика бинарной системы вода – диизопропиламин и тройной системы соль – вода – диизопропиламин. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в двойной системе вода – диизопропиламин и в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин и оценка эффективности экстрактивной кристаллизации в системе нитрат натрия – вода–диизопропиламин.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель (его часто называют антирастворителем), который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли, и большая её часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы.

Нами проведём обзор литературы по экстрактивной кристаллизации различных солей. Авторы всех работ отмечают, что этот процесс является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с традиционным методом выпаривания растворов. Кроме того, указывается, что данный метод можно использовать для получения высокочистых образцов солей.

В промышленности неорганические соли, которые обладают небольшим температурным коэффициентом растворимости, часто получают путем выпаривания из водных растворов. Этот процесс является энергозатратным. Для уменьшения потребления энергии в производстве солей выпаривание можно заменить добавлением антирастворителя, который понижает растворимость соли. Затем органическую фазу отделяют, осушают и после этого возвращают в технологический процесс.

Одной из задач в процессе экстрактивной кристаллизации является выбор подходящего антирастворителя. Было установлено, что наиболее подходящие свойства для данного способа получения солей имеют вторичные и третичные амины, так как они имеют НКТР при достаточно низких температурах. Отмечается, что на растворимость аминов влияют такие факторы как константа основности и положение алкильных групп около атома азота. Выдвинуто предположение, что чем больше основность

амина, тем выше его растворимость в воде. Влияние алкильных групп связано с основностью амина и имеет двойственный характер. С одной стороны алкильные группы стерически затрудняют доступ к атому азота, тем самым, уменьшая его основность. С другой стороны, большое количество алкильных групп повышает отрицательный заряд на атоме азота, именно поэтому происходит значительное понижение растворимости при более высоких температурах и повышение растворимости при более низких. Были сделаны выводы о том, что наиболее подходящими антирастворителями для процесса опреснения воды являются третичные и сильно разветвленные вторичные амины, которые имеют в составе 5 и 6 атомов углерода.

Проведенный нами обзор литературы показывает, что в процессах экстрактивной кристаллизации в качестве более перспективных антирастворителей используются алифатические амины.

Алифатические амины широко используются в производстве гербицидов, эмульгаторов, ингибиторов коррозии металлов, стабилизации трихлор- и перхлорэтилена. Относительно новой областью применения низкомолекулярных аминов является их использование в качестве антирастворителей в процессе экстрактивной кристаллизации. Среди аминов для этого процесса исследователи особо выделяют диизопропиламин ($(i-C_3H_7)_2NH$), поскольку он имеет уникальную совокупность свойств. Во-первых, при 25°C данный амин полностью смешивается с водой, во-вторых, с повышением температуры происходит расслаивание водных растворов диизопропиламина, и наконец, он является относительно малотоксичным и дешёвым веществом.

Для эффективного применения диизопропиламина в процессах экстрактивной кристаллизации необходима информация о температуре начала расслаивания смесей компонентов двойной системы вода-диизопропиламин и о растворимости этого вещества в воде в широком интервале температур. В нашей лаборатории была исследована растворимость компонентов двойной системы в интервале от 20 до 90 °C , а

так же была найдена нижняя критическая температура растворения (НКТР) равная 27.3°C.

Визуально–политермическим методом фазовые равновесия впервые нами изучены в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин в интервале от –17.0 до 90.0°C. Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 12:88 (I), 25:75(II), 42:58 (III), 59:41 (IV), 72:28 (V), 90:10 (VI). Смеси компонентов по сечениям VII - IX характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс нитрата натрия и воды.

Политермы фазовых состояний по сечениям I–VI. Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ ($S - \text{NaNO}_3$), расслоение $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$. Кроме того, на политермах I – IV присутствует кривая, отделяющая поле ℓ от поля насыщенных растворов $\ell+S_1$, где твердой фазой является лёд (S_1).

Политерма фазовых состояний по сечению VIII состоит из четырех кривых, разделяющих следующие поля фазовых состояний: насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S , монотектики $\ell_1+\ell_2+S$, расслоения $\ell_1+\ell_2$ и гомогенно–жидкого состояния ℓ . Кривая, отделяющая поля насыщенных растворов и монотектики состоит из двух ветвей, соединяющихся в критической точке KS. Эта точка отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата натрия при –15.6°C. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики.

Смеси компонентов по сечению IX исследованы в узком температурно–концентрационном интервале с целью определения границ поля монотектики при температурах 55–95°C. Смеси компонентов по

сечению VII так же исследовались в узком температурно–концентрационном интервале с целью установление границы поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах.

Критические кривые для изучаемой тройной системы начинаются при 27.3°C в точке K, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики (-15.6°C) в критической конечной точке KS. Видно, что введение нитрата натрия в смесь критического состава двойной системы вода–диизопропиламина приводит к понижению ее НКТР на 42.9 градуса. Таким образом, нитрат натрия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и диизопропиламин, т.е. эта соль обладает высаливающим действием.

Политермы фазовых состояний и критические кривые использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Изотермы фазовых состояний были построены при -17.0 , -15.6 , -15.0 , -10.0 , 0.0 , 25.0 , 27.3 , 28.0 , 50.0 и 90.0°C и позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале $-17.0 \div -15.6^{\circ}\text{C}$ фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$, твердой фазой которых является нитрат натрия. Кроме того, в интервале $-17.0 \div 0.0^{\circ}\text{C}$ на фазовой диаграмме существует еще одно поле насыщенных растворов $\ell+S_1$, твердой фазой которых является лед. При -15.6°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния KS, отвечающая равновесию критической жидкой фазы K с кристаллами соли S; графически найден состав критической конечной точки. Температура -15.6°C является температурой начала расслаивания в тройной системе. С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$

с примыкающими к нему полем расслоения l_1+l_2 и полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S . Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале $-15.6 \div 27.3^\circ\text{C}$. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диизопропиламин и при 27.3°C касается своей критической точкой этой стороны в точке К, соответствующей критическому составу двойной системы. Выше 27.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к качественным изменениям на диаграммах: площадь монотектической треугольника уменьшается, а поля расслоения – увеличивается.

Для количественной оценки эффекта высаливания диизопропиламина из его водных растворов нитратом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при восьми температурах и графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно–органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при различных температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций диизопропиламина в органической и водной фазах монотектики:

$$K_p = \frac{C((i-C_3H_7)_2NH)(\text{орг.фаза})}{C((i-C_3H_7)_2NH)(\text{водн.фаза})}$$

Анализ полученных данных показывает, что при указанных температурах органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно.

Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения коэффициента распределения диизопропиламина (около 900) даже при 25°C свидетельствуют, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя.

Для оценки эффективности применения диизопропиламина в экстрактивной кристаллизации в изученной системе нами проведен расчет массы фазы нитрата натрия с использованием правила центра тяжести треугольника. Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием диизопропиламина был выбран ненасыщенный водно-солевой раствор, содержащий 45 мас.% нитрата натрия. Для определения оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации в изученной системе были построены с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA» зависимости выхода нитрата натрия от содержания введенного амина и температуры. Наиболее оптимальными для проведения технологического процесса экстрактивной кристаллизации являются температуры близкие к 20–25°C, поэтому указанные зависимости были определены для интервала 10.0–28.0°C. Установлено, что в системе с нитратом натрия наилучший выход соли (85.24%) наблюдается при максимальных значениях температуры (28.0°C) и содержании амина 90 мас.%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально–политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин в интервале от – 17.0 до 90.0°С.

2. Определена зависимость коэффициента распределения диизопропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Установлено, что нитрат натрия эффективно высаливает диизопропиламин из водных растворов в интервале 20.0 – 90.0°С.

3. Установлено, что диизопропиламин является эффективным антирастворителем для нитрата натрия, максимальный выход соли составляет около 85% от его первоначального содержания в растворе при 28°С и содержании амина 90 мас. %.