

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

наименование кафедры

**Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы
роданид калия — вода — н-бутиловый спирт**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Капустиной Дарьи Викторовны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния природы компонентов, добавляемой соли, ее концентрации и температуры на эффект всаливания или высаливания имеет большое теоретическое значение для выяснения вопросов топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель. Очень часто в промышленной и лабораторной практике ставится задача не только разделения компонентов (высаливание), но и увеличения их взаимной растворимости (всаливание). Актуальность данного исследования определяется возможностью подбора оптимальных условий для проведения процессов экстрактивной кристаллизации, жидкостной экстракции, синтеза неорганических соединений.

Одной из актуальных практических задач является извлечение и концентрирование *n*-бутанола (биобутанола) из ферментационных растворов. В настоящее время биобутанол получают путем ацетон – бутанол – этанольной ферментации с использованием в качестве исходного сырья различных углеводсодержащих смесей. Биобутанол вызывает интерес, поскольку есть возможность его применения в качестве возобновляемого топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Одной из основных проблем коммерческого производства биобутанола является его извлечение из ферментационных растворов, где он содержится в низкой концентрации. Одним из перспективных методов решения этой проблемы является его высаливание под действием неорганических солей. Этот способ извлечения оказывается экономически более выгодным по сравнению с дистилляцией.

В течение многих лет в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах соль – бинарный растворитель в связи с проблемами всаливания – высаливания неэлектролитов. Такие исследования

позволяют установить температуру начала расслаивания в системе, определить эффект всаливания или высаливания и выяснить влияние соли на взаимную растворимость компонентов двойной жидкостной системы с изменением температуры.

Настоящее исследование посвящено изучению фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе роданид калия–вода–н-бутиловый спирт (в интервале $-5-130^{\circ}\text{C}$) с целью выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы изучаемой тройной системы при изменении температуры.

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия визуально – политермическим методом в смесях компонентов тройной системы роданид калия – вода – н-бутиловый спирт в интервале $-5.0-130.0^{\circ}\text{C}$.

2. Построить изотермические фазовые диаграммы тройной системы роданид калия – вода – н-бутиловый спирт при различных температурах и выявить особенности топологической трансформации ее диаграммы с изменением температуры.

3. Проанализировать влияние роданида калия на фазовое поведение водно – бутанольных растворов с изменением температуры и концентрации соли.

В бакалаврскую работу входят две главы (обзор литературы и экспериментальная часть). В первой главе были рассмотрены: всаливание-высаливание в тройных системах соль-бинарный растворитель и схема топологической трансформации их фазовых диаграмм; характеристика бинарной системы вода – н-бутиловый спирт; растворимость роданидов щелочных металлов в н-бутиловом спирте и его смесях с водой. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; характеристика двойных систем, входящих в тройную систему роданид калия – вода – н-бутиловый спирт; фазовые равновесия в тройной системе роданид калия – вода – н-бутиловый спирт и топологическая трансформация ее фазовой диаграммы с изменением температуры.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первые систематические исследования явлений, связанных с введением солей в двойные жидкостные смеси, положены работами российских ученых – Вревского, Каблукова и Коновалова. Они обнаружили, что введение солей в водно-спиртовые смеси вызывает повышение общего давления пара, которое, по их мнению, является результатом понижения парциального давления пара воды и повышения парциального давления пара спирта. Вместе с тем было отмечено, что в зависимости от природы соли такое «частичное» разделение растворителей может перейти в полное, когда в гомогенном растворе наступает расслаивание. Расслаивание бинарных растворителей при введении солей является следствием высаливания.

Четкого определения термина «всаливание» в литературе не приводится. Под всаливанием обычно понимают эффект, противоположный высаливанию, т.е. увеличение растворимости одного вещества в данном растворителе в присутствии другого.

Из литературы известно, что если двойная жидкостная система расслаивается с верхней критической температурой растворения (ВКТР) и нижней критической температурой растворения (НКТР), то введение солей – высаливателей обычно повышает ВКТР и понижает НКТР, т.е. уменьшает взаимную растворимость двух жидкостей. Влияние солей – всаливателей на значения ВКТР и НКТР недостаточно изучено. При температурах, соответственно, ниже или выше их значений, диаграмма системы отвечает высаливанию гетерогенной системы. При постоянной температуре введение соли S в смеси компонентов L_1 и L_2 будет приводить к уменьшению их взаимной растворимости и увеличению поля расслоения l_1+l_2 . Схема изотермической фазовой диаграммы с высаливанием двойной гетерогенной системы впервые предложена Скрейнемакерсом.

Все разновидности фазовых диаграмм необходимо рассматривать как этапы процесса их топологической трансформации. Под топологической

трансформацией понимают изменение числа и взаиморасположения геометрических элементов диаграммы при изменении параметров состояния.

Основное положение метода непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм заключается в том, что трансформация диаграмм осуществляется через граничные варианты, соответствующие моменту соприкосновения трансформируемых элементов. Выбор трансформируемых элементов и выяснение механизма трансформации осуществляют на основе обобщения результатов анализа экспериментальных данных по фазовым диаграммам реальных систем и исследования последовательности основных типов диаграмм состояния.

Знание возможных вариантов фазового поведения смесей существенно облегчает экспериментальные поиски и упрощает использование расчетных методов и компьютерного моделирования диаграмм на основе ограниченного количества экспериментальных данных.

При высаливании двойных систем с ВКТР, как показали Мерцлин и Никурашина, возможен следующий вариант трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель. С понижением температуры может возникнуть новое поле расслоения $l_1'Kl_2'$, идущее от стороны треугольника L_1L_2 навстречу полю расслоения l_1Kl_2 , примыкающему к монотектическому треугольнику. Каждое поле расслоения имеет свою направленность нод: верхнее – левую, а нижнее – правую.

С дальнейшим понижением температуры эти поля расслоения сначала касаются друг друга в критических точках, а затем проникают одно в другое, образуя экстремумы на кривых взаимной растворимости компонентов. Нетрудно заметить, что в рассмотренном температурном интервале соль S при введении ее в гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 первоначально оказывает всаливающее действие, а с увеличением ее концентрации – высаливающее.

С повышением температуры фазовые диаграммы систем с всаливанием через ряд переходных диаграмм должны трансформироваться в

«классическую» диаграмму с высаливанием. Все эти диаграммы и предложенная Ильиным обобщенная схема трансформации фазовых диаграмм тройных систем с высаливанием, легли в основу разработанной Черкасовым общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием при изменении температуры и постоянном давлении для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется НКТР, ВКТР, замкнутой бинодальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния. Схема включает тринадцать вариантов; фрагменты восьми из них подтверждены при политермическом изучении фазовых равновесий и критических явлений в двадцати трех модельных тройных системах соль – бинарный растворитель. Схема позволяет прогнозировать фазовое поведение используемых на практике трехкомпонентных систем этого типа при изменении температуры, проводить планирование эксперимента и оптимизировать процесс исследования.

Нами был рассмотрен вариант 10, так как двойная система вода–н-бутиловый спирт характеризуется наличием ВКТР, а вводимая в систему соль проявляет как всаливающие, так и высаливающие свойства. При некоторой температуре существует поле расслоения $\ell_1'K'\ell_2'$ кусочного типа, примыкающее к стороне L_1L_2 треугольника состава. Введение соли S в гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 вызывает их гомогенизацию вследствие всаливающего действия соли. С повышением температуры на линии растворимости появляется критическая точка K вследствие касания критической точки метастабильной области расслоения с некритической точкой этой линии. С дальнейшим повышением температуры происходит распад критического раствора и нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1S\ell_2$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1K\ell_2$ с критической точкой K . Каждое поле расслоения имеет свою направленность нод: нижнее поле $\ell_1'+\ell_2'$ – правую, а верхнее $\ell_1+\ell_2$ – левую. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению растворимости жидких фаз, увеличению в размерах и сближению

полей расслоения. При некоторой температуре эти поля соприкасаются критическими точками. При более высоких температурах наблюдается взаимопроникновение и слияние полей расслоения с образованием на диаграмме единого поля l_1+l_2 . При этом на обеих ветвях $l_1'ml_1$ и $l_2'n'l_2$ бинодальной кривой существуют экстремальные точки m и n, отвечающие максимальной растворимости жидких фаз. Нода mn на поле расслоения имеет нулевую направленность. На диаграмме можно найти такие гетерогенные смеси компонентов L_1 и L_2 , при введении в которые соли S вначале наблюдается их гомогенизация, а затем при некоторой концентрации соли они снова расслаиваются. Таким образом, на этой диаграмме прослеживается переход всаливающего действия соли в высаливающее с повышением ее концентрации при постоянной температуре.

Нами были исследованы визуально-политермическим методом в интервале температур $-5-130^{\circ}\text{C}$ смеси компонентов, составы которых изменялись по тринадцати сечениям концентрационного треугольника. Сечения III–X, XIII, XIV характеризовались переменным содержанием роданида калия и постоянным для каждого сечения соотношением масс n-бутилового спирта и воды: 24:76, 26:74, 27:73, 28:72, 29:71, 30:70, 36:64, 38:62, 65:35, 65.5:34.5. Смеси компонентов по сечениям XX–XXII характеризовались переменным содержанием спирта и постоянным соотношением масс соли и воды: 21:79, 26:74, 43:57.

Смеси компонентов по сечениям III – X и XIV были изучены в узких температурно – концентрационных интервалах для уточнения координат экстремальных точек на линиях растворимости двух жидких фаз. На политермах этих сечений присутствуют две кривые с экстремумами, отделяющие поля расслоения и гомогенного состояния. Кривые на указанных сечениях имеют сглаженный экстремум в отличие от кривых на политерме сечения XIV.

В смесях компонентов сечений VI, VIII – X наблюдались критические явления между двумя жидкими фазами. Нами определены координаты критических точек растворимости.

В смесях компонентов по сечению XIII при небольших концентрациях роданида калия и температурах ниже 0°C осуществляется монотектическое состояние $\ell_1+\ell_2+S_1$ с кристаллами льда S_1 . К полю этой монотектики примыкают поля насыщенных растворов ℓ_1+S_1 и ℓ_2+S_1 .

При высоких концентрациях роданида калия во всем исследуемом интервале температур в смесях компонентов осуществляется второе монотектическое состояние $\ell_1+\ell_2+S$, твердой фазой которого является роданид калия S . На политерме этого сечения находится единое поле расслоения $\ell_1+\ell_2$ с двумя экстремумами на линиях растворимости.

Анализ этой политермы показал, что роданид калия действительно оказывает всаливающее – высаливающее действие на водно-бутанольные смеси. При введении роданида калия в расслаивающиеся смеси компонентов двойной системы вода – н-бутиловый спирт при постоянной температуре сначала при небольших концентрациях соли происходит всаливание (увеличение взаимной растворимости двух жидких фаз), а при более высоких концентрациях соли – высаливание (уменьшение взаимной растворимости двух жидких фаз). Всаливающее действие роданида калия можно объяснить наличием большого по размеру аниона. Ионы солей при невысоких концентрациях и температурах подвергаются отрицательной гидратации, разрыхляют структуру воды и облегчают внедрение в нее малополярных молекул органического растворителя (происходит всаливание). При высоких концентрациях соли и повышенных температурах роданид-ион, по-видимому, подвергается положительной гидратации и разрушает структуру водно-спиртового раствора (происходит высаливание, сопровождающееся увеличением поля расслоения).

На политерме сечения XX существует замкнутое поле расслаивания $\ell_1 + \ell_2$, ограниченное со всех сторон полями гомогенных жидких состояний ℓ_1 и ℓ_2 . На линии фазового перехода были обнаружены две критические точки растворимости, обозначенные как НКТ (нижняя критическая точка) и ВКТ (верхняя критическая точка). На основе политермы по сечению XX можно сделать вывод, что увеличение концентрации роданида калия при введении его в двойную систему вода–н-бутиловый спирт приводит к понижению температуры ВКТ и появлению НКТ, возникающей при введении соли. Поэтому в смесях компонентов происходит увеличение взаимной растворимости двух жидких фаз, т.е. всаливание.

Смеси компонентов по сечениям XXI и XXII были исследованы в узких температурно – концентрационных интервалах для уточнения границы поля расслоения.

Для определения способа контакта полей двухжидкофазных состояний, а также координат точек контакта и соответствующих температур очень тщательно определялись температуры и координаты экстремальных и критических точек на сечениях II – X, XIII, XIV.

На основе полученных данных были построены зависимости содержания н-бутилового спирта в смеси с водой и роданида калия от температуры.

На полученных кривых определены температуры и координаты экстремальных точек (22.5°C – 17.00 мас.% KNCS, 28.00 мас.% н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в смеси с H_2O ; 117.0°C – 17.00 мас.% KNCS, 27.00 мас.% н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в смеси с H_2O). Эти точки отвечают координатам экспериментальных точек на сечениях V и VI и одновременно являются критическими точками. Это свидетельствует о том, что при температурах 22.5°C и 117.0°C на изотермических диаграммах осуществляется контакт критическими точками растворимости поля двух жидких фаз, примыкающего к стороне концентрационного треугольника H_2O – н- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ со вторым полем двух жидких фаз, примыкающим к стороне монотектического треугольника.

Наличие экстремумов на полученных кривых при температурах 22.5°C и 117.0°C однозначно указывает на осуществление контакта двух полей двухжидкофазных состояний критическими точками растворимости при указанных температурах.

На основе наших собственных политермических данных по сечениям I–XI, XIII, XIV, XIX–XXII, а также полученных ранее в нашей лаборатории, нами были построены изотермические фазовые диаграммы при выбранных температурах –5.0, –2.4, 15.0, 22.5, 25.0, 60.0, 100.0, 115.0, 117.0, 120.0, 124.4 и 130.0°C.

На диаграмме при –5.0°C существует два треугольника монотектических невариантных состояний l_1+l_2+S и $l_1'+l_2'+S_1$. К этим треугольникам примыкают поля расслоения l_1+l_2 и $l_1'+l_2'$ с критическими точками K и K', а также поля насыщенных растворов.

При повышении температуры составы жидких фаз l_1' и l_2' приближаются к стороне треугольника вода – н-бутиловый спирт и при –2.4°C они ложатся на указанную сторону, возникает монотектическое состояние $l_1'+l_2'+S_1$, отображаемое линией.

На изотерме при 15.0°C к стороне треугольника состава будет примыкать поле расслоения с критической точкой K'.

Дальнейшее повышение температуры приводит, с одной стороны, к уменьшению взаимной растворимости компонентов двойной системы вода – н-бутиловый спирт, а с другой стороны, к увеличению высаливающего действия соли. Вследствие этого на изотерме при 22.5°C происходит контакт двух полей расслоения критическими точками с образованием единой критической точки K₁.

При более высоких температурах происходит взаимопроникновение полей расслоения с образованием единого поля. При 25.0°C на линиях растворимости двух жидких фаз наблюдаются ярко выраженные экстремумы, которые сглаживаются на диаграмме при 60.0°C и 100.0°C.

В двойной системе вода – н-бутиловый спирт в интервале 110.0 – 120.0°C происходит заметное увеличение взаимной растворимости компонентов, что находит отражение на фазовых диаграммах тройной системы. На изотерме при 115.0°C размеры поля расслоения, примыкающего к стороне вода – н-бутиловый спирт, заметно уменьшаются. Вновь появляются экстремумы на линиях изменения составов жидких фаз.

На изотерме при 117.0°C существует поле расслоения $\ell_1'+\ell_2'$, примыкающее к стороне вода – н-бутиловый спирт и контактирующее со вторым полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ по критической точке K_2 .

С дальнейшим повышением температуры происходит увеличение растворимости компонентов двойной системы вода – н-бутиловый спирт и вода – роданид калия, что приводит к появлению на диаграмме, например, при 120.0°C двух изолированных полей расслоения. Двойная система вода – н-бутиловый спирт характеризуется наличием ВКТР при 124.4°C. Поэтому на изотермической диаграмме при этой температуре поле $\ell_1'+\ell_2'$ сжимается в критической точке.

При более высоких температурах изотермическая диаграмма тройной системы будет отвечать высаливанию двойной гомогенной системы вода – н-бутиловый спирт, как, например, на изотерме при 130.0°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов семнадцати сечений тройной системы роданид калия – вода – н-бутиловый спирт в интервале $-5-130^{\circ}\text{C}$. Подтверждено, что в этой системе осуществляются два монотектических состояния, твердыми фазами которых являются кристаллы льда и роданида калия.

2. В изученной тройной системе определена зависимость состава смеси, отвечающей критической точке растворимости, от температуры. Предложена методика определения способа контакта полей двухжидкофазных состояний, позволившая определить координаты точек их соприкосновения и соответствующую им температуру. Используя данную методику, установлено, что соприкосновение объемов двух жидких фаз осуществляется при температурах 22.5°C и 117.0°C по критическим точкам.

3. На основе полученных политермических данных построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы роданид калия – вода – н-бутиловый спирт при двенадцати температурах: -5.0 , -2.4 , 15.0 , 22.5 , 25.0 , 60.0 , 100.0 , 115.0 , 117.0 , 120.0 , 124.4 и 130.0°C . Установлены интервалы температур, в которых на фазовой диаграмме существует две изолированные области расслоения: $-5.0 - 22.5^{\circ}\text{C}$ и $117.0 - 124.4^{\circ}\text{C}$. Подтвержден фрагмент одного из вариантов схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройной системы соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием.

4. Установлено, что роданид калия обладает всаливающим действием на водно-спиртовые растворы при относительно невысоких температурах и небольших концентрациях соли, проявляющееся в увеличении взаимной растворимости воды и н-бутилового спирта. Высокие концентрации соли и повышенные температуры приводят к переходу всаливания в высаливание, что находит отражение в уменьшении растворимости компонентов в тройной системе.