

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 ИОДИД
КАЛИЯ – ВОДА – ТРИЭТИЛАМИН**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

Студентки IV курса 411 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии
Лисиной Анны Игоревны

Научный руководитель
д.х.н., доцент

14.06.18 Д.Г. Черкасов
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Заведующий кафедрой
д.х.н., доцент

14.06.18 Д.Г. Черкасов
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2018 год

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния природы компонентов, добавляемой соли, ее концентрации и температуры на эффект всаливания или высаливания имеет большое теоретическое значение. 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.

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 электролитов. 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.

Анализ полученных изо- и политермических данных может дать информацию для оценки эффективности применения органического растворителя в процессах экстрактивной кристаллизации соли, а так же выяснить высаливающее действие соли на водно-органическую смесь при различных температурах.

Наше исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин **с целью** выяснения возможности ее применения в экстрактивной кристаллизации для получения солей, обладающих всаливающим-высаливающим действием.

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин в широком интервале температур, построить монотектические треугольники на изотермических диаграммах;
2. Определить эффект высаливания триэтиламина из водных растворов под действием иодида калия при различных температурах;
3. Оценить изменение растворимости иодида калия в воде под действием триэтиламина в различных условиях.

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; характеристика бинарной системы вода – триэтиламин; влияние солей на взаимную растворимость двойной системы вода – триэтиламин. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин и обсуждение результатов. Заключение и список цитированной литературы (48 наименований). Работа изложена на 48 страницах, иллюстрирована 12 рисунками, содержит 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экстрактивная кристаллизация сходна с обычной кристаллизацией из раствора. В процессе экстрактивной кристаллизации в водные растворы солей добавляется органический растворитель (антирастворитель), который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, а при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли, и большая ее часть выпадет в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслоение раствора на две жидкие фазы [1].

В промышленности многие неорганические соли, обладающие небольшим температурным коэффициентом растворимости, получают путем выпаривания из водных растворов. Этот процесс является энергозатратным. Если к водному раствору добавить антирастворитель, понижающий растворимость соли, то можно уменьшить потребление энергии. Образуется богатая водой фаза, в которой отношение растворенного вещества к воде меньше, чем в первоначальном водном растворе, что приводит к образованию кристаллов растворенного вещества. После органическую фазу отделяют от водной, осушают и рециркулируют в технологический процесс. Полученный разбавленный раствор используют для растворения твердой соли для получения концентрированного раствора.

На основе проведенного обзора литературы можно прийти к выводу, что в процессе экстрактивной кристаллизации в качестве наиболее перспективных антирастворителей используют алифатические амины.

В случае ограниченной взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии в двухкомпонентной системе осуществляется равновесие

двух жидких фаз. При изменении температуры составы фаз сближаются и в некоторой точке K при некоторой температуре T_k они становятся идентичными.

Если бинодальная кривая системы проходит через минимум, то критическая температура называется нижней критической температурой растворения. Впервые НКТР была обнаружена Гуттри [2] в системе вода – диэтиламин в 1884 году. Системы с НКТР с самого начала их обнаружения считались редкостью [3, 4]. К настоящему времени известно более 100 систем, характеризующихся НКТР.

Из всех двойных систем вода–алифатический амин система вода – триэтиламин изучена наиболее подробно по растворимости и ряду физико-химических свойств [5-16].

В ряде работ исследовано влияние солей на взаимную растворимость и критические параметры двойной системы вода – триэтиламин. В работе [17] изучено равновесное распределение воды и хлорида натрия между водной и органической фазами тройной системы NaCl – вода – триэтиламин в области температур 17-40°C, представляющих интерес для проведения процесса опреснения воды.

Крупаткин и сотр.[18, 19] изучили влияние роданидов натрия, калия и аммония на двойные расслаивающиеся системы вода–триэтиламин и вода–анилин. Методом изотермического титрования ими определены границы областей двухфазного жидкого и монотектического состояний на фазовых диаграммах тройных систем роданид натрия (калия)– вода–триэтиламин при 20, 25, 30 и 45 °C. Авторы установили, что при добавлении небольших количеств роданида натрия или калия наблюдается сильное всаливание, обусловленное разрыхляющим действием на структуру воды большого по размеру роданид-иона. Визуально–политермическим методом нами впервые изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин. Смеси компонентов по сечениям I-VII характеризовались переменным

содержанием соли и постоянным соотношением массы амина и воды. Смеси компонентов по сечению VIII-X характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды.

Политермы фазовых состояний по сечениям I-VII аналогичны. Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке, отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ (S -иодид калия), расслоение $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$.

Смеси компонентов по сечению VIII, IX исследовались с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах. Политермы сечений VIII и IX состоят из кривой, разделяющей поле расслоения ($\ell_1+\ell_2$) от гомогенно-жидкого состояния (ℓ) и исследовались с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах.

Для определения температуры образования критической ноды монотектического равновесия и положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению X треугольника состава. Политерма сечения X состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS. Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами иодида калия (S). Эта температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики. Температура образования критической ноды ниже НКТР двойной системы вода – триэтиламин на 16.4 °C.

На сечениях I-VI линия, отделяющая поле гомогенного состояния от поля расслоения проходит через максимум. Эта линия начинается на оси ординат в точке, отвечающей смеси компонентов двойной системы вода–триэтиламин. Введение иодида калия до определенной концентрации в эти

смеси приводит к увеличению взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть соль оказывает всаливающее действие. С дальнейшим увеличением концентрации вводимой соли растворимость двух жидких фаз уменьшается, то есть иодид калия оказывает высаливающее действие. На сечениях III-VI на кривой, отделяющей поле монотектики от поля расслоения обнаружен излом. Из литературы известно, что в водных растворах аминов существует прочные гидраты при относительно низких температурах. Можно предположить, что в системе при указанной температуре происходит разрушение гидратов с образованием свободной воды, что ведет к резкому изменению хода кривой растворимости соли.

Политермы фазовых состояний использовались для графического определения состава смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре. Изотермы фазовых состояний системы были построены при 0.0, 1.9, 5.0, 18.3, 20.0, 25.0 и 60.0 °C. Они позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Значение растворимости иодида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным в интервале [20].

В интервале 0.0-1.9 °C фазовые диаграммы системы характеризуется наличием плавной линии растворимости, разделяющей поля гомогенного жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$ и появляется критическая точка K, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органическая ℓ_1 и водная ℓ_2) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза K находится в равновесии с твердой фазой S (KI), возникает критическая нода KS монотектического равновесия. Состав критической жидкой фазы K определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости.

С повышением температуры критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. На изотерме при 5.0 °C располагается

небольшой по размеру треугольник монотектического состояния $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающим к нему полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$ и узким полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$. В интервале 5.0-18.3 °С изотермы фазовых состояний аналогичны. Однако с повышением температуры размеры полей монотектики значительно увеличиваются, а размеры полей насыщенных растворов уменьшается, как это видно на изотерме при 18.3 °С. Указанная температура является нижней критической температурой растворения в двойной системе вода – триэтиламин, поэтому на стороне треугольника состава, отвечающему этой двойной системе появляется критическая точка К. С дальнейшим повышением температуры из нижней критической точки двойной системы вода – триэтиламин треугольника состава появляется второе поле расслоения, примыкающее к стороне треугольника состава вода – триэтиламин. Таким образом, в некотором интервале температур на изотермической диаграмме тройной системе существует два изолированных поля расслоения. Анализ этой изотермы показывает, что введение иодида калия в гетерогенные смеси двойной системы вода – триэтиламин приводит к их гомогенизации при незначительном введении иодида калия. Это свидетельствует, что небольшие концентрации соли оказывают сильное всаливающее действие на водные растворы триэтиламина в широком интервале концентраций. Диаграмма показывает, что дальнейшее введение иодида калия в указанные трехкомпонентные смеси снова приводит к их гетерогенизации.

Для количественной оценки эффекта высаливания триэтиламина из его водных растворов иодидом калия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при семи температурах 0.0, 1.9, 5.0, 18.3, 20.0, 25.0 и 60.0 °С и графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций триэтиламина в органической и водной фазах монотектики:

$$K_p =$$

Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения коэффициента распределения триэтиламина во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что иодид калия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя.

Следует подчеркнуть, что оценку эффективности экстрактивной кристаллизации нам удалось осуществить без применения аналитических методов, отбора и химического анализа фаз, только с использованием методов физико–химического анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально–политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C. Определена температура образования критической ноды монотектического состояния.
2. Построенные изотермы фазовых состояний тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при 0.0, 1.9, 5.0, 18.3, 20.0, 25.0 и 60.0 °C, которые позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при изменении температуры.
3. Определена зависимость коэффициента распределения триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Установлено, что иодид калия эффективно высаливает триэтиламин из водных растворов в интервале 20.0 – 60.0°C.
4. Установлено, что триэтиламин является эффективным антирастворителем для иодида калия. Максимальный выход соли составляет около 25% от его первоначального содержания в растворе.

Список литературы

1. Hanson D. N., Lynn S. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions. U. S. Patent 4.879.042, 1989.
2. Guthrie F. On salt solutions and attached water. LVII. On some Thermal and Volume Changes attending Admixture // Philos. Mag. Series 5. 1884. V. 18, issue 115. P. 495-517.
3. Timmermans J. Die kritische Loesungstemperatur von ternaeren Gemengen // Z. Phys. Chem. 1907. B. 58. S. 129-213.
4. Долголенко В.И. О нижней критической температуре растворения двух жидкостей // Журн. русск. физ.-хим. общества. 1907. Т. 39, отд. 1. С. 841-854.
5. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. – Новосибирск: Наука, 1975. – 191с.
6. Copp J.L. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 2. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51, № 8. P. 1056-1061.
7. Copp J.L., Everett D.H. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 3. Correlation of Thermodynamic Functions and Phase Diagrams // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53, № 1. P. 9-18.
8. Князькова Т.В. Равновесие бинарных систем амин – вода // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42, № 8. С. 879-882.
9. Рогачева Л.В., Остапенко Г.М., Никурашина Н.И. Изотермическое исследование высаливания водно-триэтиламиновых смесей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 3. С. 697-700.
10. Meerburg P.A. Beitrag zur Kenntniss der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können // Z. Phys. Chem. 1902. B.40. S. 641-688.
11. Ishiguro T., Ikushima M., Koga N. And others. // J. Pharmac. Soc. Japan. – 1955. V. 75, №2. P. 188-192.
12. Kartzmark E.M. System triethylamine–water: the equilibrium diagram and some physical properties // Canad. J. Chem. 1967. V. 45, № 10. P. 1089-1091.

13. Thangavel S., Moollel Mathew J. Studies in triethylamine–water. Part IV. Predicting the solubilities of triethylamine and water // J. Indian Chem. Soc. 1982. V. 59, № 9. P. 1044-1046.
14. Кричевский И.Р., Хазанова Н.Е., Светлова Г.М. и др. Общее давление пара над растворами триэтиламин – вода в критической области // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, №10. С. 2160-2166..
15. Letcher T.M., Spiteri W. Excess molar volumes of (triethylamine+water) at temperature close to the lower critical solution temperature// J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15, № 10. P. 965-970.
16. Rothmund V. Взаимная растворимость жидкостей и критическая точка // Z. Phys. Chem. 1898. В.26. S.433-492.
17. Князькова Т.В., Кульский Л.А. Исследование фазового равновесия при экстракции воды из растворов NaCl триэтиламином // Укр. хим. журн. - 1969. – Т. 35, №4. – С. 422-425.
18. Воробьева Л.Д., Крупаткин И.Л. Изучение действия роданидов натрия, калия и аммония на систему вода–триэтиламин // Сб. статей: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калининского ун-та, 1974. С. 18-24.
19. Воробьева Л.Д., Крупаткин И.Л. Исследование равновесия жидких и твердых фаз в системах вода – анилин – роданид натрия, калия и аммония // Сб. статей: Фазовые равновесия. Калинин: Изд-во Калининского ун-та, 1974. С. 26-31.
20. Справочник по растворимости. Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова М. Л.: Изд-во АН СССР, 1963. Т.1. кн.1,2. 1960с.

14.06.18. *Шисей*