

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной
системе нитрат натрия – вода - дипропиламин

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Межуевой Маргариты Алексеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

27.06.19 Д.Г. Черк

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

27.06.19 Д.Г. Черк

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Изучению фазового поведения двойных гомогенных жидких смесей при введении в них органической или неорганической соли посвящено большое число работ. Исследованию влияния природы компонентов бинарного расслаивающего растворителя, добавляемой соли, её концентрации и температуры на эффект высаливания посвящено значительно меньшее число публикаций. Тройные системы соль – вода – органический растворитель в которых двойная жидкостная система подвергается расслаиванию часто находят применение в промышленной и лабораторной практике при проведении процессов экстракции, солевой ректификации и экстрактивной кристаллизации. С другой стороны, построение и анализ фазовых диаграмм таких систем имеет большое значение для решения вопросов теории высаливания – высаливания в сложных многокомпонентных растворах.

Для выделения органических и неорганических солей из водных растворов, их очистки, синтеза кристаллов определенного размера в технологии получения неорганических веществ и материалов и определения морской воды в последнее время все большее значение приобретают процессы экстрактивной кристаллизации. С целью эффективного проведения указанных процессов необходимо подобрать оптимальные условия их реализации. Для этого необходимо получить полную информацию о фазовом поведении смесей компонентов тройной системы соль – вода – органический растворитель, которую даёт анализ изо – и политермических данных в широком интервале температур.

Цель нашего исследования: выяснение возможности применения нитрата натрия для высаливания дипропиламина из его водных растворов, нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этой соли на основе изучения фазовых равновесий в трехкомпонентной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин в широком интервале температур.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, техники безопасности, списка литературы и приложения. Работа изложена на 58 страницах, содержит 7 таблиц и 17 рисунков.

Основное содержание работы:

В изученную тройную систему нитрат натрия – вода – дипропиламин входят три двойные системы. В обзоре литературы были охарактеризованы двойные системы нитрат натрия – вода и вода – дипропиламин. Система вода–дипропиламин характеризуется расслоением с нижней критической температурой растворения (НКТР) при $-4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Диаграмма растворимости двойной системы нитрат натрия – вода характеризуется эвтектическим равновесием при $-17.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, твердыми фазами которого являются лёд и индивидуальный нитрат натрия.

Политермическое изучение растворимости в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин было проведено для смесей компонентов по пятнадцати сечениям треугольника состава в интервале -10.0 до $90.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Положение сечений представлены на рисунке 1. Смеси компонентов по сечениям I – X характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11:89 (I), 20:80 (II), 23.5:76.5 (III), 26:74 (IV), 27.5:72.5 (V), 32:68 (VI), 38:62 (VII), 44:56 (VIII), 65:35 (IX), 80:20 (X). Смеси компонентов по сечениям III – V и VII исследовались в узком температурно – концентрационном интервале с целью установления максимальной температуры существования гомогенного жидкого состояния. Сечения XI – XIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс нитрата натрия и воды: 4:96 (XI), 10:90 (XII), 22:78 (XIII). Данные сечения были исследованы в узком температурно – концентрационном интервале для уточнения границ поля расслоения. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при

разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям XIV и XV треугольника состава, которые также характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс нитрата натрия и воды: 50:50 (XIV), 63:37 (XV).

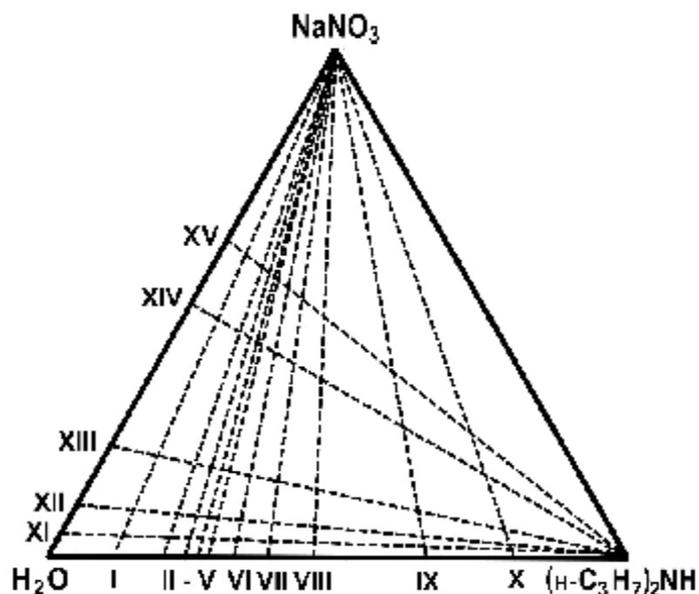


Рисунок 1 – Положение сечений I – XV на концентрационном треугольнике тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин.

Политермы фазовых состояний по сечениям I, II, VI, VIII аналогичны. Каждая из них состоит из пяти кривых, четыре из которых сходятся в одной точке и отделяют друг от друга шесть полей фазовых состояний: поле гомогенно – жидкого состояния ℓ , два поля расслоения $\ell_1+\ell_2$ и $\ell_1^\square+\ell_2^\square$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза), монотектики с солью $\ell_1+\ell_2+S$ (S – NaNO_3), монотектики со льдом $\ell_1+\ell_2+S_1$ (S_1 – лёд) и поле насыщенных растворов $\ell+S_1$.

Линия, разделяющая поле гомогенно – жидкого состояния ℓ и расслоения $\ell_1+\ell_2$ проходит через максимум. Складывается впечатление, что введение нитрата натрия вначале приводит к увеличению растворимости двух жидких фаз, то есть соль оказывает всаливающее действие до концентрации примерно 5 мас.%, в то время, как с дальнейшим увеличением её содержания в растворе наблюдается снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть эффект высаливания.

Граница, отделяющая поля $\ell+S_1$ и $\ell_1+\ell_2+S_1$ обозначена пунктиром, поскольку она определена с большой погрешностью вследствие сложности визуальных исследований при низких температурах.

Политерма фазовых состояний по сечению XIV состоит из четырех кривых, отделяющих друг от друга пять полей фазовых состояний: расслоения $\ell_1+\ell_2$, насыщенных растворов (ℓ_1+S и ℓ_2+S), монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ и гомогенно – жидкого состояния ℓ . Кривая, отделяющая поля насыщенных растворов и монотектики состоит из двух ветвей. Политерма фазовых состояний по сечению XV также состоит из одной кривой, отделяющей два поля фазовых состояния: поле насыщенных растворов ℓ_2+S и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Политермы фазовых состояний по сечениям XI – XIII, III – V и VII аналогичны. Каждая из них состоит из одной кривой, отделяющей два поля фазовых состояния: поле гомогенно – жидкого состояния ℓ и расслоения $\ell_1+\ell_2$. На политермах сечений I – VIII тщательно определяли состав смеси, отвечающей максимальной температуре существования гомогенного жидкого состояния.

На основе полученных данных была построена зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I – VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в изучаемой тройной системе. Установлено, что данная кривая характеризуется экстремумом, приходящим на сечение III (23.5 мас% дипропиламина) с содержанием нитрата натрия 3.99 мас% при температуре 0.9°C.

Политермы фазовых состояний по сечениям IX и X состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: поле насыщенных растворов $\ell+S$, монотектики $\ell_1+\ell_2+S$, расслоения $\ell_1+\ell_2$ и гомогенно-жидкого состояния ℓ .

На основе полученных политермических данных были графически определены растворимость компонентов в изучаемой тройной системе при десяти температурах.

В интервале температур от 90 до 5°C фазовая диаграмма системы (например, при 90, 50, 25, 5°C) отвечает высаливанию двойной жидкостной гетерогенной системы вода – дипропиламин. В указанном интервале температур на всех изотермах присутствует большой треугольник монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающим к нему большим полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ и относительно небольшими полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S . С понижением температуры как на водной, так и на органической ветви бинодальной кривой появляется ярко выраженный экстремум (например, на изотерме 1.5°C). Такой вид фазовой диаграммы свидетельствует о том, что нитрат натрия при введении его в гетерогенные смеси воды и дипропиламина оказывает сначала всаливающее действие, которое при возрастании концентрации соли переходит в высаливающее. Например, введение небольших концентраций нитрата натрия в гетерогенные смеси сечения VIII приводит к их гомогенизации, в то время, как дальнейшее введение соли приводит к расслаиванию.

Таким образом, нами было впервые установлено, что нитрат натрия при относительно невысоких концентрациях и относительно низких температурах способен оказывать всаливающее действие на гетерогенные водно – органические растворы.

С дальнейшим понижением температуры происходит усиление эффекта всаливания соли, что приводит при 0.9°C к появлению на фазовой диаграмме двух изолированных полей расслоения $\ell_1+\ell_2$ и $\ell_1^\square+\ell_2^\square$, контактирующих по критической точке К. При более низких температурах (например, при 0°C) поля расслоения уже не соприкасаются.

При температуре -1.9°C в двойной системе вода – дипропиламин реализуется монотектическое равновесие $\ell_1+\ell_2+S_1$, твердой фазой которого

является лёд (S_1). На диаграмме тройной системы при этой же температуре возникает второе монотектическое равновесие на стороне треугольника состава вода – дипропиламин, существует поле кристаллизации льда ℓ_2+S_1 , а область двух жидких фаз $\ell_1^{\square}+\ell_2^{\square}$ вырождается в линию. С дальнейшим понижением температуры монотектика со льдом трансформируется в треугольник монотектического состояния. Например, на изотермах при -5.0 и -10.0°C на треугольнике состава будет существовать второй треугольник монотектического состояния $\ell_1'+\ell_2'+S_1$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1'+\ell_2'$ и полями насыщенных в отношении льда растворов $\ell_1'+S$ и $\ell_2'+S$.

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов нитратом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при десяти температурах ($10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 90^{\circ}\text{C}$) и графически определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния.

Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина (около 926) даже при 30°C свидетельствуют, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем данного амина.

Для оценки эффективности применения дипропиламина 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 дипропиламина нами были выбраны ненасыщенные водно-солевые растворы, содержащие 43, 44, 45 и 46 мас. % нитрата натрия.

Нами были построены с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA» зависимости выхода нитрата натрия от содержания

введенного амина и температуры, которые позволили определить оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации в изученной системе. Построенные трехмерные диаграммы при всех соотношениях нитрата натрия и воды аналогичны. Анализ полученных данных показал, что для любой концентрации водно – солевого раствора наибольший выход нитрата натрия наблюдается при температуре 35°C и содержании амина 90 мас. %.

Возможно, что при 35°C в тройной системе происходит перестройка структуры растворов, что находит отражение на уменьшении растворимости нитрата натрия в водно – органических растворах. С увеличением содержания амина и повышении концентрации водно – солевого раствора выход соли возрастает. Очевидно, что максимальный выход соли наблюдается в водно – солевом растворе нитрата натрия, содержащим 46 мас. % соли при указанных условиях и составляет немногим более 80%. Можно считать оптимальной и температуру 30°C, при которой наблюдаются хорошие выходы соли и коэффициент распределения амина принимает значение более 900, что благоприятно для его последующей регенерации и циклического проведения процесса экстрактивной кристаллизации. Установлено также, что при концентрациях водно – солевого раствора, содержащего менее 40 мас. % соли проведение экстрактивной кристаллизации не целесообразно, так как выпадение соли не происходит при любых условиях.

Заключение Визуально – политермическим методом в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин (-10.0-90.0°C) изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов по пятнадцати сечениям треугольника состава.

В тройной системе найдена зависимость составов жидких фаз монотектического состояния от температуры. Рассчитаны коэффициенты распределения дипропиламина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Установлено, что коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания дипропиламина из водных

дипропиламина во всём температурном интервале свидетельствуют о том, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя.

Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации солей использовали разработанную нами компьютерную программу, а также программный пакет «WOLFRAM' MATHEMATICA», с помощью которых установлены зависимости выхода соли от концентрации введенного амина и температуры. Максимальный выход нитрата натрия будет наблюдаться при 35°C, 90 мас. % введенного амина для водно – солевого раствора, содержащего 46 мас. % соли и составил 81%.

Публикации автора

Межуева М.А., Дапилина В.В., Черкасов Д.Г. ВЛИЯНИЕ НИТРАТА НАТРИЯ НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–ДИПРОПИЛАМИН В ИНТЕРВАЛЕ – 17.0 - 90.0°C // Межвузовский сборник научных трудов «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ», Саратов, 2018, С.10-12.

