

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
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 ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ФОРМИАТ КАЛИЯ
(ХЛОРИД НАТРИЯ) – ВОДА - ДИИЗОПРОПИЛАМИН**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Данилиной Вероники Владимировны

Научный руководитель

д.х.н., доцент

17.06.19 *Джрл*
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

17.06.19 *Джрл*
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2019 г.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния третьего компонента на взаимную растворимость двухфазных жидких систем посвящено большое число работ. Большинство авторов исследуют поведение двойных гомогенных жидких смесей при введении твердого компонента, который чаще всего является органической или неорганической солью. Исследования влияния природы компонентов бинарного расслаивающего растворителя, добавляемой соли, её концентрации и температуры на эффект высаливания посвящено значительно меньшее число работ. Указанные тройные системы, в которых двойная система вода – органический растворитель подвергается расслаиванию, очень 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 имеет большое значение для решения вопросов теории всаливания–высаливания в сложных многокомпонентных растворах.

Для выделения органических и неорганических солей из их водных растворов, их очистки, синтеза кристаллов определенного размера, технологии получения неорганических веществ и материалов, опреснения морской воды в последнее время все большее значение приобретают процессы экстрактивной кристаллизации. С целью эффективного проведения указанных процессов необходимо подобрать 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 формиата калия (хлорида натрия) для высаливания диизопропиламина из его водных растворов, нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этих солей на основе изучения фазовых равновесий и критических явлений в трехкомпонентных системах формиат калия (хлорид натрия) – вода – диизопропиламин в широком интервале температур.

Задачи исследования:

1. Изучить фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройных систем формиат калия (хлорид натрия) – вода – диизопропиламин в широком интервале температур; построить и проанализировать изотермические фазовые диаграммы систем.
2. Определить эффект высаливания диизопропиламина из водных растворов под действием формиата калия (хлорида натрия) при различных температурах;
3. Оценить возможность проведения экстрактивной кристаллизации этих солей и выявить оптимальные условия для проведения этого процесса.

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

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 ($(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$), поскольку он имеет уникальную совокупность свойств. Во-

первых, при 25 °С 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.

Визуально-политермическим методом впервые нами были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем формиат калия – вода – диизопропиламин в интервале 10.0-60.0°С и хлорид натрия – вода – диизопропиламин в интервале 10.0-90.0°С.

Смеси компонентов по сечениям I–VI для системы с формиатом калия характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11:89 (I), 22:78 (II), 35:65 (III), 55:45 (IV), 70:30 (V), 85:15 (VI).

Смеси компонентов по сечению VII и VIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс формиата калия и воды – 17:83 (VII), 35:65 (VIII) и исследовались в узком температурно–концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям IX – XI треугольника состава, которые так же характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс формиата калия и воды – 78:22 (IX), 82:18 (X), 86:14 (XI).

В тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин смеси компонентов по сечениям I–VII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 5:95 (I), 10:90 (II), 25:75 (III), 40:60 (IV), 55:45 (V), 70:30 (VI), 85:15 (VII). Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям IX и X треугольника состава, которые характеризовались

переменным содержанием амина и постоянным отношением масс хлорида натрия и воды – 28:72 (IX), 60:40 (X).

Смеси компонентов по сечениям I и VIII исследовались в узком концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах.

Методом отношения объемов жидких фаз для изученных систем определены зависимости составов критических растворов от температуры. Видно, что введение солей в смесь критического состава двойной системы вода–диизопропиламина (27.3°C) приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, как формиат калия так и хлорид натрия вызывают уменьшение взаимной растворимости смесей воды и диизопропиламин, т.е. эти соли обладают высаливающим действием.

Политермы фазовых состояний и критические кривые использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах. Топологическая трансформация фазовых диаграмм обеих тройных систем с изменением температуры аналогична. В интервале $10.0 \div 27.3^{\circ}\text{C}$ фазовые диаграммы систем характеризуются наличием монотектического треугольника I_1+I_2+S с примыкающими к нему полем расслоения I_1+I_2 и полями насыщенных растворов I_1+S и I_2+S . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диизопропиламин и при 27.3°C касается её своей критической точкой К. Выше 27.3°C диаграммы тройных систем отвечают высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Дальнейшее повышение температуры, например изотермы при 40.0 , 60.0 , 90.0°C , приводит лишь к количественным изменениям на диаграммах: площадь монотектический треугольника уменьшается, а поля расслоения – увеличивается.

Для количественной оценки эффективности процесса высаливания диизопропиламина из его водных растворов под действием формиата калия и хлорида натрия нами определена зависимость коэффициента распределения амина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры.

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

Высокие значения коэффициента распределения диизопропиламина (более 960) для системы с формиатом калия и более 400 для системы с хлоридом натрия свидетельствуют о том, что данные соли являются весьма эффективными высаливателями этого амина. При всех температурах интервала исследования органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно. Содержание амина в органической фазе превышает 90 мас.%, что оптимально для последующей регенерации амина.

Для оценки эффективности применения диизопропиламина в экстрактивной кристаллизации солей использовали разработанную нами компьютерную программу, с помощью которой установлены зависимости выхода соли от концентрации введенного амина и температуры. Программный пакет «WOLFRAM MATHEMATICA» применили для построения трехмерных диаграмм по ограниченному количеству данных.

3D-диаграммы для системы с формиатом калия аналогичны. Установлено, что для любой концентрации водно-солевого раствора наибольший выход формиата калия наблюдается при 10.0°C и содержании амина 90.0 мас. %. С увеличением содержания амина и понижении температуры выход соли возрастает.

Анализ 3D-диаграмм для системы с хлоридом натрия показывает наличие складки на построенных поверхностях при температурах, близких к

27.3°C. Напомним, что эта температура отвечает НКТР двойной системы вода – диизопропиламин.

Для детального анализа поверхностей были построены зависимости выхода соли от температуры при содержании амина 80 и 90 мас.%, при которых наблюдались максимальные выходы соли. Лучшие выходы соли соответствуют температурам 10.0 и 27.3°C. Однако температура 10.0°C не является оптимальной для проведения процесса экстрактивной кристаллизации, поскольку ее поддержание требует энергетических затрат, а K_p амина при этом минимален для исследованного температурного интервала. Несмотря на незначительно меньший выход соли при 27.3°C по сравнению с 10.0°C, 27.3°C является менее затратной температурой для проведения процесса экстрактивной кристаллизации. Кроме того, K_p при этой температуре уже принимает приемлемые значения (более 400) для последующей регенерации амина.

Можно предположить, что при температурах близких 27.3 °C, отвечающей НКТР двойной системы вода – диизопропиламин, происходит значительная перестройка структуры раствора, что находит отражение в уменьшении растворимости хлорида натрия в водно-органических растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль – вода – органический растворитель. Обнаружено, что наиболее эффективными антирастворителями в указанном процессе являются алифатические амины. К сожалению, в литературе не приведены расчёты эффективности экстрактивной кристаллизации, не найдены оптимальные условия.

2. Визуально-политермическим методом впервые нами были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем формиат калия – вода – диизопропиламин в интервале 10.0-60.0°C и хлорид натрия – вода – диизопропиламин в интервале 10.0-90.0°C. Установлено, что в смесях компонентов обеих систем осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, насыщенный раствор – твердая фаза, двухфазное жидкое и монотектическое. Определена зависимость состава растворов, отвечающих критическим точкам растворимости равновесия жидкость – жидкость от температуры для каждой тройной системы.

3. В каждой тройной системе определены составы жидких фаз монотектического состояния при разных температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения диизопропиламина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. В обеих системах коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания диизопропиламина из водных растворов формиатом калия или хлоридом натрия. Высокие значения коэффициента распределения диизопропиламина (более 960) во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что формиат калия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя. Хлорид натрия так же является хорошим высаливателем диизопропиламина, однако по сравнению с формиатом калия менее эффективен, что можно объяснить меньшей

растворимостью NaCl в водно-органических смесях. Несмотря на это, хлорид натрия является более доступным и дешёвым веществом для промышленного применения.

4. Для оценки эффективности применения диизопропиламина в экстрактивной кристаллизации солей использовали разработанный нами рабочий документ в компьютерной программе «MATHCAD», а так же программный пакет «WOLFRAM MATHEMATICA», с помощью которых установлены зависимости выхода соли от концентрации введенного амина и температуры.

17.06.2019
Диф