

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 В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ СУЛЬФАТ
АММОНИЯ-ВОДА-ЭТАНОЛ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Рыбаковой Дарьи Игоревны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.П. Смотров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С одной стороны, разделение жидких гомогенных бинарных смесей одна из распространённых практических задач, как правило, ее решают с помощью перегонки. Ректификация достаточно энергозатратный способ разделения жидкостей особенно при разделении водных растворов, чтобы уменьшить затраты на нагрев целесообразно провести концентрирование органического компонента, для этого используют соли, которые понижают взаимную растворимость жидкостей. Это явление называется высаливанием, а соответствующие соли называются высаливателями.

С другой стороны, с развитием «зеленых» технологий актуальным является разработка новых экологически безопасных экстракционных систем. Например, в качестве нетоксичного экстрагента может выступать этиловый спирт. Напрямую использовать этиловый спирт для экстракции из водных растворов нельзя, т.к. он смешивается с водой в любых соотношениях. Однако, если в смесь воды и этилового спирта добавить соль-высаливатель, это приведет к расслоению в такой двойной системе, что позволит использовать данную систему в качестве экстракционной.

В течение многих лет в лаборатории физико-химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского госуниверситета проводятся исследования влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость-жидкость в трехкомпонентных 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. Анализ полученных политермических данных дает наиболее полную информацию для оценки эффективности применения органического

растворителя в процессах экстрактивной кристаллизации, а также высаливающего действия соли при различных температурах.

Цель работы. Целью нашей работы являлось выявление высаливающего действия сульфата аммония на смеси воды и этилового спирта с изменением температуры. Для этого необходимо изучить фазовые равновесия и критические явления в тройной системе сульфат аммония– вода–этиловый спирт.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 40 страницах, содержит 2 таблицы и 15 иллюстраций.

Основное содержание работы

Фазовые равновесия были изучены в смеси компонентов по трем сечениям треугольника состава тройной системы сульфат аммония – вода – этиловый спирт в интервале температур от 0.0-90.0°C. Смеси компонентов по сечению I характеризовались переменным содержанием смеси этилового спирта и воды в соотношении 94.3:5.7 и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды: 50:50 (I). Смеси компонентов по сечениям II и III характеризовались переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс этилового спирта и воды: 30.00:70.00(II), 60.00:40.00(III). Положение сечений на треугольнике состава изображено на рисунке 1.

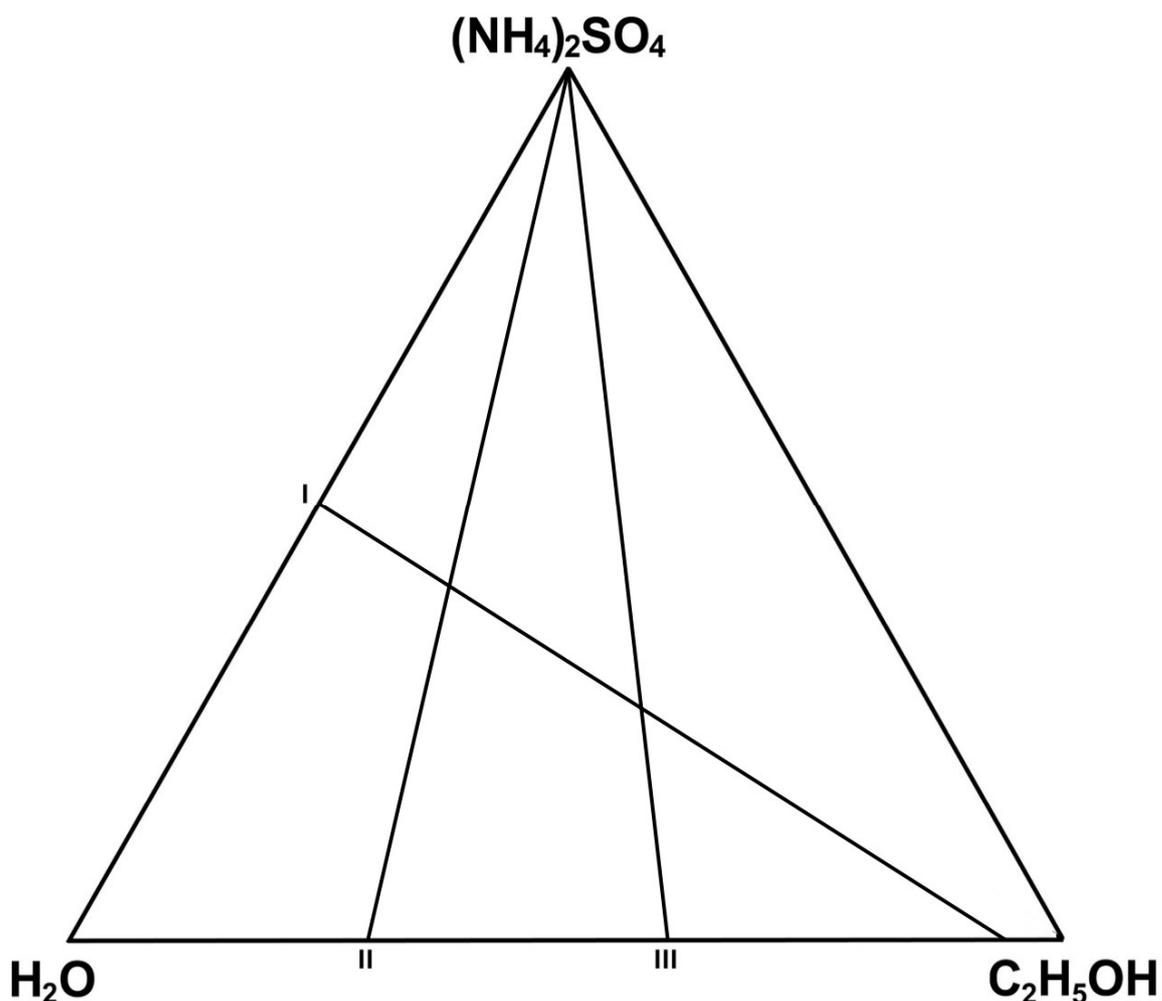


Рисунок 1 – Положение сечений I-III на концентрационном треугольнике состава тройной системы сульфат аммония–вода–этиловый спирт

Сечение I подбирали таким образом, чтобы соль в исследуемых смесях до конца не растворялась. Политерма такого сечения, проведенного из вершины концентрационного треугольника, отвечающей органическому растворителю, к стороне вода–соль является очень информативной. Данные полученные из этой политермы позволяют построить на изотермических диаграммах две стороны монотектического треугольника, а также найти температуру и состав, при котором образуется критическая нода монотектического состояния, т.е. температуру, при которой начинается расслоение в конкретной тройной системе.

Политерма фазовых состояний (рисунок 2) данного сечения имеет вид несимметричной параболы. Кривая, разделяющая поля насыщенных растворов

l_1+S и l_2+S от поля монотектики l_1+l_2+S , состоит из двух ветвей, соединенных в критической точке KS . Критическая точка KS отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами сульфата аммония. Температура образования критической ноды монотектики составляет 8.5°C . Критическая точка критической ноды монотектического равновесия отвечает смеси содержащей 16.11 мас.% этилового спирта. Состав определяли подбором смеси, в которой две жидкие фазы (l_1 и l_2) образовывали критическую фазу K и имели равные объемы вблизи температуры фазового перехода $l+S \rightleftharpoons l_1+l_2+S$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$), находясь в равновесии с твердой фазой S (S – твердая фаза, представляющая по составу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Так же состав смеси отвечающий критической точке определяли графически с помощью диаметра Алексева, он составил 16.3 мас.% этилового спирта.

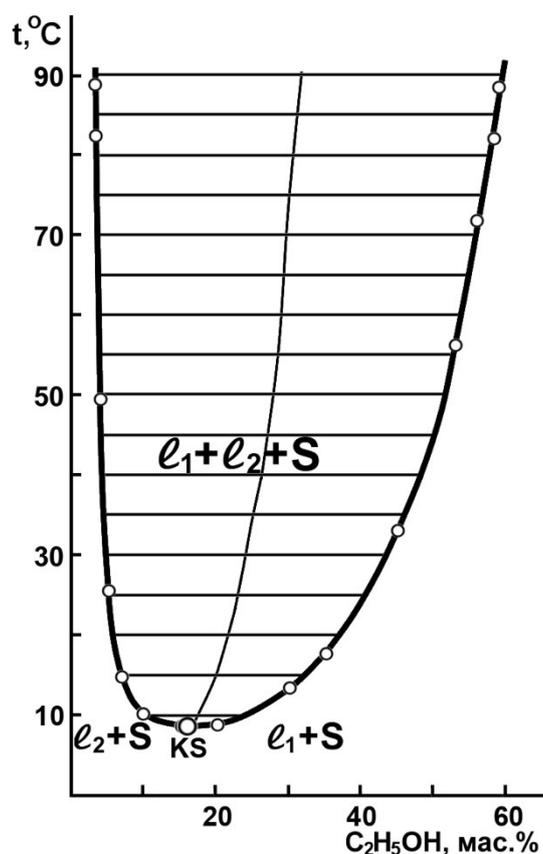


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма тройной системы сульфат аммония–вода–этиловый спирт в интервале температур $0-90^\circ\text{C}$.

Из рисунка видно, что введение сульфата аммония приводит к разделению гомогенных жидких смесей воды и этилового спирта, с повышением температуры область расслоения увеличивается, что указывает на увеличение высаливающего действия сульфата аммония.

Политермы сечений II и III аналогичны друг другу. Из рисунков 3 и 4 видно, что эти политермы состоят из трех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга поля следующих фазовых состояний: насыщенных растворов $l+S$, монотектического равновесия l_1+l_2+S и гомогенных растворов l . Из всех теоретических знаний, а также согласно принципам физико-химического анализа на этих политермах должна быть еще одна линия отделяющая поле гомогенных растворов l от поля двух жидких фаз l_1+l_2 . Определить температуру соответствующего фазового перехода не удалось. Возможно, это связано с тем, что на расслоение в этой системе мало зависит от температуры, и тогда данная линия будет идти практически столбом.

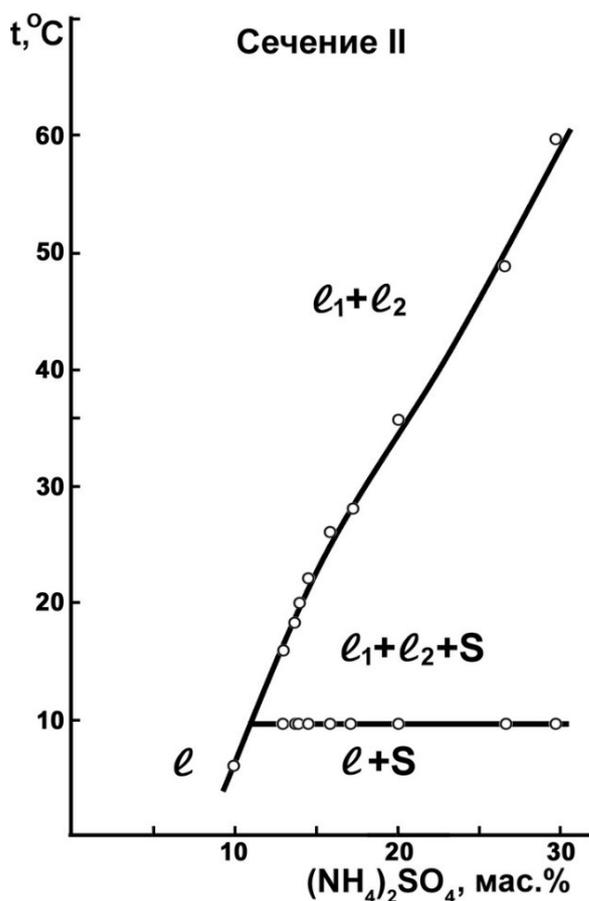


Рисунок 3 – Политермы фазовых состояний по сечению II

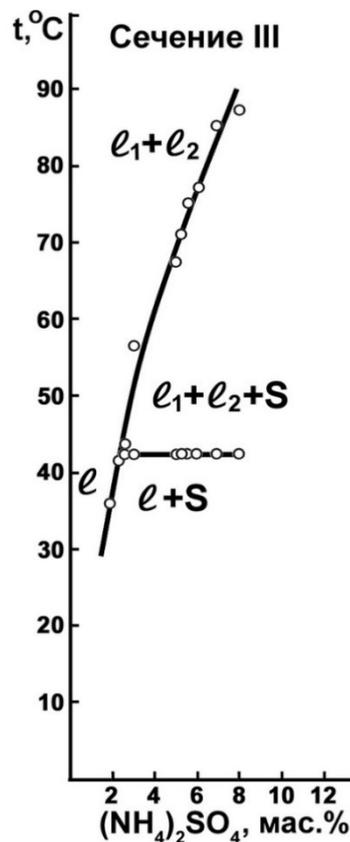


Рисунок 4 – Политермы фазовых состояний по сечению III

Политермы фазовых состояний системы (рисунки 2.4.2-2.4.4) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов в монотектическое состояние при выбранных температурах. Эти данные позволили построить треугольники монотектического неинвариантного состояния при четырех температурах 45.0, 50.0, 55.0 и 60.0°C (рис. 5).

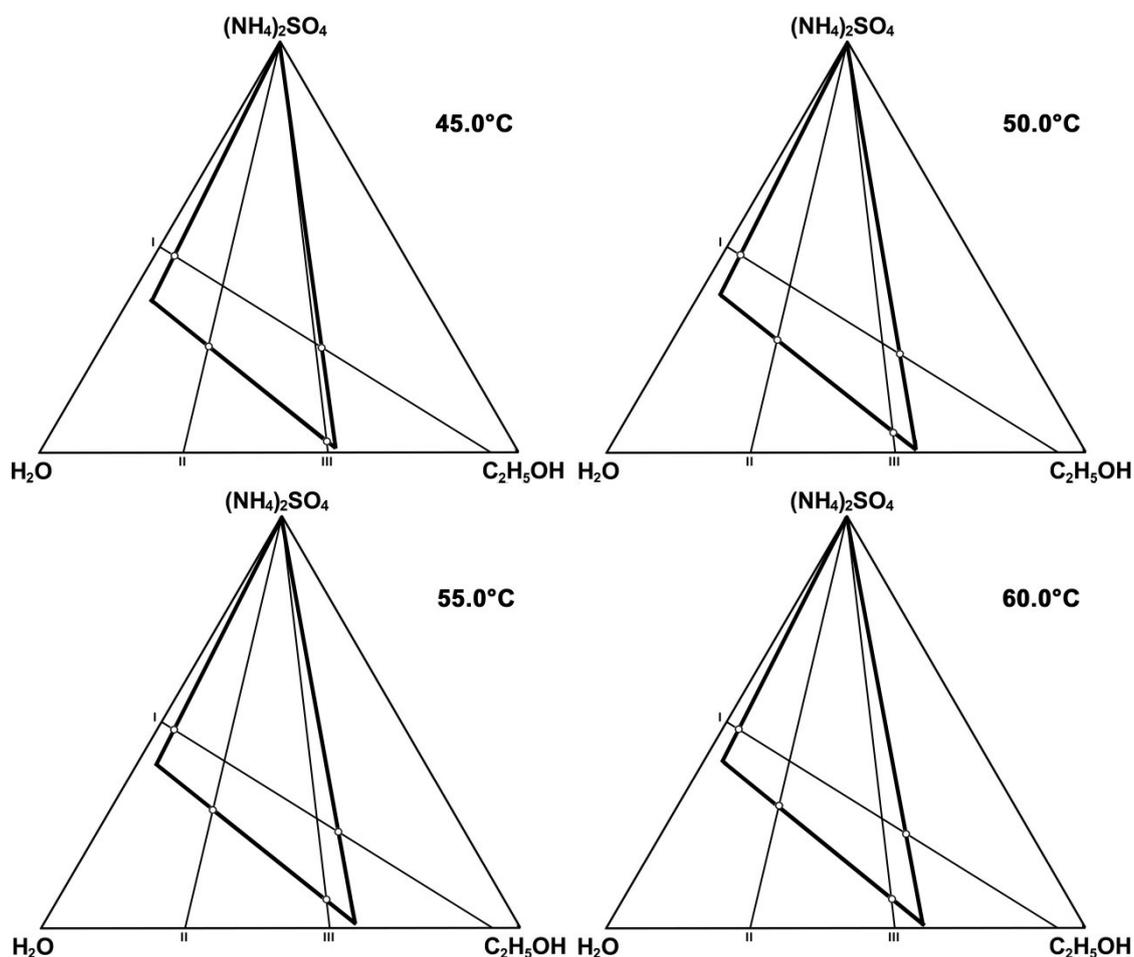


Рисунок 5 – Треугольники монотектического состояния в треугольнике состава тройной системы сульфата аммония–вода–этанол при 45.0, 50.0, 55.0 и 60.0°C.

Построенные монотектические треугольники позволили графически определить составы равновесных фаз монотектического состояния при 45.0, 50.0, 55.0 и 60.0°C. Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты распределения K_p этилового спирта (табл. 4, приложение), рассчитанные как отношение концентраций этанола в органической и водной фазах монотектического состояния при соответствующих температурах. График зависимости коэффициента распределения от температуры представляет собой почти прямую линию (рис. 2.4.9), с ростом температуры значение K_p увеличивается. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания этанола из водных растворов сульфатом аммония с повышением температуры.

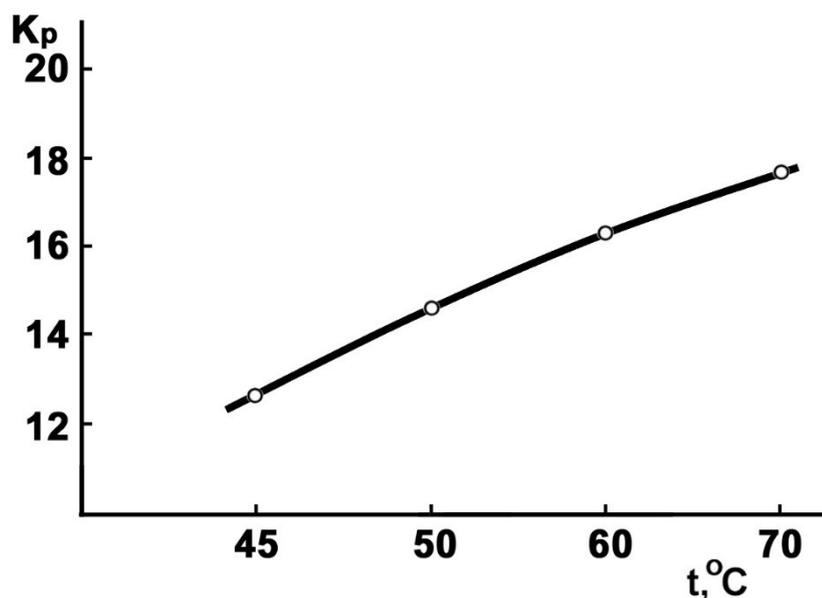


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента распределения K_p этилового спирта между органической и водной фазами монотектического состояния от температуры в системе сульфат аммония–вода–этиловый спирт.

Из графика (рис. 6) также видно, что даже при 60°C коэффициент распределения имеет небольшое значение (17.7), что указывает на небольшое высаливающее действие сульфата аммония по отношению к смесям этилового спирта и воды. Из рисунка 5 заметно, что растворимость сульфата аммония резко уменьшается, например, при 45°C введение 60 мас.% этилового спирта в водный раствор сульфата аммония, снижает растворимость соль с 40 мас.% до 2 мас.%. Такое влияние этанола на смеси сульфата аммония и воды можно использовать в процессе экстрактивной кристаллизации для получения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Также из полученных данных можно сделать вывод, что данная система может использоваться как экстракционная система с высаливанием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен обзор литературы по растворимости и физико-химическим свойствам двойной системы вода–этиловый спирт. Отмечено, что некоторые соли оказывают сильное влияние на фазовое поведение этой двойной системы.

Визуально-политермическим методом в интервале температур 0.0-90.0⁰С впервые изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по трем сечениям треугольника состава тройной системы сульфат аммония–вода–этиловый спирт. Установлено, что в смесях компонентов изученной системы осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное состояние, монотектическое равновесие, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли.

Впервые определена температура образования критической ноды монотектики (8.5⁰С) в тройной системе сульфат аммония–вода–этанол. Установлено, что сульфат аммония оказывает высаливающее действие на водно-этанольные растворы.

Рассчитаны коэффициенты распределения этилового спирта между водной и органической фазами монотектического состояния при 45.0, 50.0, 55.0 и 60.0⁰С. Коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания этилового спирта из водных растворов сульфатом аммония. Значения K_p указывают на небольшое высаливающее действие сульфата аммония по отношению к смесям этилового спирта и воды.