

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
СОЛИ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ НАТРИЯ – ВОДА –
ДИПРОПИЛАМИН – ДИИЗОПРОПИЛАМИН**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Каратышовой Татьяны Яковлевны

Научный руководитель

д.х.н., доцент

16.06.21. Д.Г.
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

16.06.21. Д.Г.
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2021 г.

Введение

Влияние неорганических солей на взаимную растворимость двухкомпонентных жидких гомогенных систем изучено в большом числе работ. Изучение влияния природы компонентов бинарного растворителя, добавление соли, ее концентрации и температуры на эффект высаливания имеет большое теоретическое значение, а так же позволяет находить оптимальные условия для промышленных процессов, в частности, селективной экстракции, ректификации, экстрактивной кристаллизации.

В течение многих лет в лаборатории физико–химического анализа кафедры общей и неорганической химии Саратовского государственного университета проводятся исследования эффектов всаливание–высаливание в тройных системах соль–бинарный растворитель. Такие исследования позволяют установить температуру начала расслаивания в тройной системе, выявить эффекты всаливания–высаливания, а так же выяснить особенности топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с изменением температуры. Анализ полученных изо– и политермических данных дает наиболее полную и ценную информацию для оценки эффективности применения органического растворителя в процессах экстрактивной кристаллизации, а так же высаливающего действия соли при различных температурах.

Цель работы –политермическое изучение фазовых равновесий в четверной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин – диизопропиламин.

Задачи исследования:

1. Политермически изучить фазовые равновесия в четырёхкомпонентных смесях в широком интервале температур.
2. Построить политермы фазовых состояний по сечениям разреза тетраэдра состава, провести их анализ и построение изотермических фазовых диаграмм разреза.
3. Оценить изменением растворимости смеси аминов под действием соли.
4. Выявить эффективность совместного действия смеси аминов как антирастворителя в процессе кристаллизации соли.

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 и характеристика бинарной системы вода – диизопропиламин и тройной системы соль – вода – диизопропиламин. Во второй главе: подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в четверной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин – диизопропиламин, а также оценка эффективности экстрактивной кристаллизации в изученной четверной системе

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 проведён 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.

Одной из задач в процессе экстрактивной кристаллизации является выбор подходящего антирастворителя. Было установлено, что наиболее подходящие свойства для данного способа получения солей имеют вторичные и третичные амины, так как они имеют НКТР при достаточно низких температурах. Отмечается, что на растворимость аминов влияют такие факторы как константа основности и положение алкильных групп около атома азота. Выдвинуто предположение, что чем больше основность

амина, тем выше его растворимость в воде. Влияние алкильных групп связано с основностью амина и имеет двойственный характер. С одной стороны алкильные группы стерически затрудняют доступ к атому азота, тем самым, уменьшая его основность. С другой стороны, большое количество алкильных групп повышает отрицательный заряд на атоме азота, именно поэтому происходит значительное понижение растворимости при более высоких температурах и повышение растворимости при более низких. Были сделаны выводы о том, что наиболее подходящими антирастворителями для процесса опреснения воды являются третичные и сильно разветвленные вторичные амины, которые имеют в составе 5 и 6 атомов углерода.

Проведенный нами обзор литературы показывает, что в процессах экстрактивной кристаллизации в качестве более перспективных антирастворителей используются алифатические амины.

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 ($(i-C_3H_7)_2NH$), поскольку он имеет уникальную совокупность свойств. Во-первых, при 25°C 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.

Для эффективного применения диизопропиламина в процессах экстрактивной кристаллизации необходима информация о температуре начала расслаивания смесей компонентов двойной системы вода–диизопропиламин и о растворимости этого вещества в воде в широком интервале температур. В нашей лаборатории была исследована растворимость компонентов двойной системы в интервале от 20 до 90 °C, а

так же была найдена нижняя критическая температура растворения (НКТР) равная 27.3°C.

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава четверной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин – диизопропиламин в интервале 10-60°C. Был выбран разрез тетраэдра состава четверной системы, проходящий через точку ребра дипропиламин – диизопропиламин, соответствующую 50 мас.% дипропиламина и ребро тетраэдра соль–вода.

Фазовые равновесия были исследованы в смесях компонентов, составы которых изменялись по семнадцати сечениям треугольника разреза. Смеси компонентов по сечениям I–XIII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 6:94 (I), 20:80 (II), 23:77 (III), 24:76 (IV), 25:75 (V), 26:74 (VI), 27:73 (VII), 30:70 (VIII), 35:65 (IX), 40:60 (X), 55:45 (XI), 70:30 (XII), 85:15 (XIII). Смеси компонентов по сечениям XIV и XV разреза тетраэдра характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс нитрата натрия и воды – 17:83 и 30:70. Они были исследованы для уточнения границы поля расслоения на изотермах при различных температурах. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике разреза при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям XVI и XVII, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс нитрата натрия и воды – 50:50 и 58:42.

Политермы фазовых состояний по сечению II, X-XII состоит из двух кривых, отделяющих друг от друга три поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Политермы фазовых состояний по сечениям I, III-IX, XIV-XV аналогичны и исследованы в узком температурно-концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике

состава при различных температурах. Они состоят из кривой, отделяющей друг от друга два поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ и расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза). Интересно отметить, что линия, разделяющая поле гомогенно-жидкого состояния и расслоения на политермах I – III, V – XI проходит через максимум. Очевидно, что введение нитрата натрия вначале приводит к увеличению растворимости двух жидких фаз (всаливанию), в то время, как с дальнейшим повышением концентрации соли наблюдается заметное снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть эффект высаливания.

Политерма сечения XIII состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell+S$ (S – NaNO_3), расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Политерма фазовых состояний по сечению XVI состоит из кривых, отделяющих друг от друга три поля фазовых состояний: поле насыщенных растворов $\ell+S$, монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ и расслоения $\ell_1+\ell_2$.

Политерма фазовых состояний по сечению XVII исследовалась в узком концентрационном интервале для определения положения монотектического треугольника. Она состоит из кривой, отделяющей друг от друга два поля фазовых состояний: насыщенных растворов $\ell+S$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Найденные нами координаты точек максимумов растворимости на политермах сечений IV-VII и критические кривые имеют общую экстремальную точку при температуре 13.8°C . Это указывает на наличие двух объемов расслоения в тетраэдре состава в некотором интервале температур. Построенные изотермы при семи температурах подтвердили наше предположение.

Нами были построены изотермы фазовых состояний разреза тетраэдра состава изучаемой системы при семи температурах: 10.0 , 13.0 , 13.8 , 15.0 , 25.0 , 40.0 и 60.0°C , которые позволили выявить топологическую

трансформацию фазовой диаграммы разреза изучаемой системы с изменением температуры.

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно–органические смеси является коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при различных температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций смеси дипропиламин - диизопропиламин в органической и водной фазах монотектики:

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

Анализ полученных данных показывает, что при указанных температурах органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно.

Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов аминов и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения коэффициента распределения смеси аминов во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем бинарного растворителя дипропиламин-диизопропиламин.

Для оценки эффективности совместного действия смеси аминов как антирастворителя в процессе кристаллизации нитрата натрия нами проведён расчёт массы кристаллов соли, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами с использованием правила тяжести треугольника. Для расчёта были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 45 и 46 мас.% нитрата натрия. Нами была построена с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA» зависимость выхода соли от содержания введенной смеси аминов и температуры, которая позволила определить оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации в изученной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально–политермическим методом изучены фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов по семнадцати сечениям разреза тетраэдра четверной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин – диизопропиламин в интервале от 10.0 до 60.0°C. В смесях компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенные растворы, расслоение и монотектика.
2. Построены и проанализированы политермы фазовых состояний по семнадцати сечениям разреза тетраэдра. Найдены зависимости состава критических растворов от температуры.
3. Построены изотермы фазовых состояний разреза тетраэдра состава системы 10.0, 13.0, 13.8, 15.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C.
4. Определена зависимость коэффициента распределения смеси дипропиламин - диизопропиламин между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Установлено, что нитрат натрия эффективно высаливает смесь дипропиламин - диизопропиламин из водных растворов в интервале 10.0 – 60.0°C.
5. Оценена эффективность совместного действия смеси аминов как антирастворителя в процессе кристаллизации нитрата натрия для водно-солевых растворов, содержащие 45 и 46 мас.% нитрата натрия.