

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

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

**Политермическое исследование фазовых равновесий и экстрактивная
кристаллизация солей в тройных системах формиат калия (хлорид
натрия) – вода – дипропиламин**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Межуевой Маргариты Алексеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Зав.каф., д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2021

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 всаливания – 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 работы: изучение экстрактивной кристаллизации формиата калия (хлорида натрия) и фазовых равновесий в трехкомпонентных системах формиат калия (хлорид 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 68 страницах, содержит 12 таблиц и 20 рисунков.

Основное содержание работы:

Для политермического исследования растворимости в смесях компонентов тройной системы использовали визуально–политермический метод. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов. К преимуществам этого метода относятся: 1) высокая точность определения температуры фазового перехода; 2) возможность его применения к системам из веществ, для которых аналитический метод является сложным или вообще не разработан; 3) возможность использования небольших количеств исследуемых веществ; 4) определение растворимости при температурах выше температур кипения жидких индивидуальных веществ. Недостатками метода являются: 1) метод непригоден для определения составов равновесных фаз; 2) метод неприменим для исследования непрозрачных или сильно окрашенных веществ; 3) возможны субъективные ошибки, вносимые экспериментатором при визуальном наблюдении. Несмотря на указанные недостатки, визуально–политермический метод благодаря его информативности широко применяется.

Методика эксперимента была следующей. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием в стандартных ампулах марки ШПВ–6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Трехкомпонентные смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемую ванну. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата «Lauda A–100» (теплоноситель – дистиллированная вода) с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Вблизи

температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью, примерно 0.5 град/мин.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом перемешивании содержимого ампулы, отмечая визуально исчезновение или образование второй жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалась в течение 1 ч, равновесие жидких и твердых фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней как со стороны более низких, так и более высоких температур. Температуру фазового перехода с образованием/растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в изучаемой системе твердая фаза характеризовалась положительным температурным коэффициентом растворимости). Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов, и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Составы критических растворов в двойной и тройной системах определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз. Отметим, что избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при высоких температурах, не оказывает заметного влияния на равновесия конденсированных фаз.

В изученную тройную систему формиат калия – вода – дипропиламин входят три двойные системы. В обзоре литературы были охарактеризованы двойные системы формиат калия – вода и вода – дипропиламин. Система вода–дипропиламин характеризуется расслоением с нижней критической температурой растворения (НКТР) при -4.8°C . Диаграмма растворимости

двойной системы формиат калия – вода характеризуется наличием двух трехфазных невариантных равновесий. При температуре -9.2°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль и кристаллогидрат ($\text{KHSO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$). В изученную тройную систему хлорид натрия – вода – дипропиламин входит двойная система хлорид натрия – вода. Она характеризуется наличием двух трехфазных невариантных равновесий. При температуре 0.15°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль и кристаллогидрат ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Политермическое изучение растворимости в тройной системе формиат калия – вода – дипропиламин было проведено для смесей компонентов по десяти сечениям треугольника состава в интервале от 10.0 до 60.0°C и для смесей компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы хлорид натрия – вода – дипропиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C .

Смеси компонентов по сечениям I –VI треугольника состава тройной системы формиат калия – вода – дипропиламин 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 характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс формиата калия и воды – 15:85 (VII) и исследовалось 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 VIII–X треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс формиата калия и воды – 78:22 (VIII), 84:16 (IX), 86:14 (X). Политермы фазовых состояний по сечениям I–IV

аналогичны. Каждая из них состоит из одной кривой, отделяющих друг от друга два поля фазовых состояний: расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ (S – KHCOO).

Политермы фазовых состояний по сечениям V– VI аналогичны. Каждая из них состоит из двух кривых, отделяющих друг от друга три поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , поле расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

Политерма фазовых состояний по сечению VII состоит из одной кривой, разделяющей два поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ и поле расслоения $\ell_1+\ell_2$.

Политермы фазовых состояний по сечениям VIII – X аналогичны и состоят из одной кривой, разделяющей два поля фазовых состояний: поле насыщенных растворов ℓ_1+S (ℓ_2+S) и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

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

В интервале $10.0 \div 60.0^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ и полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь качественными изменениями: площадь монотектического треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

Смеси компонентов по сечениям I –VII треугольника состава тройной системы хлорид натрия – вода – дипропиламин 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). Смеси компонентов по сечению VIII характеризовались переменным

содержанием амина и постоянным соотношением масс хлорида натрия и воды – 14:86 (VIII) и исследовалось 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–X треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс хлорида натрия и воды – 28:72 (IX), 60:40 (X).

Политермы фазовых состояний по сечениям I и VIII аналогичны. Каждая из них состоит из одной кривой, которая отделяет друг от друга два поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ и расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза).

Политермы фазовых состояний по сечениям II–VII аналогичны. Каждая из них состоит из одной кривой, отделяющей друг от друга два поля фазовых состояний: поле расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ (S – NaCl).

Политермы фазовых состояний по сечениям IX и X аналогичны и состоят из одной кривой, разделяющей два поля фазовых состояний: поле насыщенных растворов ℓ_1+S (ℓ_2+S) и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$.

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

В интервале $0.0 \div 60.0^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ и полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы

отличаются лишь качественными изменениями: площадь монотектический треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов формиатом калия, а также хлоридом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при восьми температурах 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 во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что формиат калия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя.

Хлорид натрия так же является хорошим высаливателем дипропиламина, 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.

Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации солей в изученных системах проведен расчет массы кристаллических солей, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, с использованием правила центра тяжести треугольника в разработанном в нашей лаборатории рабочем документе программы «Mathcad 15.0». Для расчета были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 24.0, 25.0 и 26.0 мас.% хлорида натрия и 75.0, 76.0, 77.0, 78.0, 79.0 и 80.0 мас. % формиата калия в интервале 10.0-60.0°C. Было проведено более четырехсот расчетов, с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA» были построены зависимости выхода формиата калия и хлорида натрия от содержания введенного амина и температуры, которые позволили определить оптимальные условия для проведения экстрактивной

кристаллизации в изученной системе. В обеих системах выход соли возрастает с понижением температуры и возрастанием содержания амина. В системе с хлоридом натрия выход соли мало зависит от температуры. Поэтому удобнее проводить процесс при 25-35°C, т.к. содержание амина в органической фазе в этих условиях принимает приемлемые значения для его регенерации. Впервые обнаружено, что при введении амина в насыщенный водно – солевой раствор, содержащий 75% соли не происходит выпадения кристаллов, соль растворяется. Оценку правильности результатов определения выхода кристаллов соли, полученных графическим методом, осуществляли гравиметрическим анализом. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 3%.

Была проведена визуальная оценка морфологии кристаллов. Для получения микрофотографий кристаллов, выделенных из водно-солевых растворов под действием антирастворителя, использовали цифровой видеомикроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700 при максимальном увеличении в 140. Кристаллы хлорида натрия имеют кубическую сингонию и являлись смесью кубических индивидуальных кристаллов и их агрегатов. Формиат калия кристаллизуется в ромбической форме и представлял собой совокупность игольчатых кристаллов. Средний размер кристаллов хлорида натрия составлял 100-300 мкм, формиата калия – 400-700 мкм.

Заключение Визуально-политермическим методом впервые нами были изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем формиат калия – вода – дипропиламин в интервале 10.0-60.0°C и хлорид натрия – вода – дипропиламин в интервале 0.0-60.0°C Установлено, что в смесях компонентов обеих систем осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, насыщенный раствор – твердая фаза, двухфазное жидкое и монотектическое.

В каждой тройной системе определены составы жидких фаз монотектического состояния при разных температурах. Рассчитаны коэффициенты распределения дипропиламина 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 дипропиламина из водных растворов формиатом калия или хлоридом натрия. Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина (около 500) во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что формиат калия является весьма эффективным высаливателем данного растворителя. Хлорид натрия так же является хорошим высаливателем диизопрпиламина, 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.

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

Осуществлена оценка морфологии полученных кристаллов. Твердый хлорид натрия являлся смесью кубических индивидуальных кристаллов и их агрегатов. Формиат калия представлял собой совокупность кристаллов игольчатой и кубической формы.

Публикации автора

Межуева М.А., Данилина В.В., Черкасов Д.Г. Влияние нитрата натрия на фазовое поведение двойной системы вода–дипропиламин в интервале – 17.0-90.0°С // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов, 2018: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С.10-12.

Межуева М. А., Данилина В. В., Курский В. Ф., Черкасов Д. Г. Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 4. С. 401–414.
DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>.