

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

Кафедра общей и неорганической химии

**Экстрактивная кристаллизация как метод отчистки хлорида натрия от
примесей**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Карагуловой Мадины Альбековны

Научный руководитель
доцент, к.х.н.

подпись

М.П. Смотров

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор

подпись

И.Ю. Горячева

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Хлорид натрия является одной из самых распространенных солей в мире. Данная соль используют в пищевой промышленности, в медицине. Помимо вышеперечисленного хлорид натрия входит в «большую четверку» продуктов минерального сырья для химической промышленности. Из него получают ряд веществ: сода, хлор, соляная кислота, гидроксид натрия, сульфат натрия, металлический натрий и хлорат натрия [1, 2].

В основном хлорид натрия получают выпариванием, что является энергозатратным и неэкономичным методом. Перспективным методом очистки природных минералов является экстрактивная кристаллизация, которая является более экологически чистым и экономически выгодным по сравнению с другими методами.

Суть процесса экстрактивной кристаллизации в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель, который не растворяется в воде при обычных условиях [3, 4]. 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. В качестве антирастворителя можно использовать алифатические низкомолекулярные эфиры, амины, кетоны, эфиры, спиртоэфиры. Наиболее эффективными антирастворителями являются амины. Они эффективно понижают растворимость солей, причем имеют небольшую растворимость в воде [3, 4–6].

Ранее в нашей лаборатории [7] были исследованы фазовые равновесия в тройной системе хлорид натрия–вода–дипропиламин, по полученным фазовым диаграммам теоретически рассчитаны выходы соли под действием дипропиламина при разных условиях. Из расчетов видно, что максимальный выход соли приходится на 15 и 25°C и составляет около 70%.

Целью работы. Наше исследование посвящено установлению оптимальных условий на практике для экстрактивной кристаллизации хлорида натрия.

Задачи:

- 1) Провести анализ литературных данных.
- 2) Подобрать оптимальные температуру и количество введенного амина для очистки хлорида натрия.

Объекты исследования. В ходе эксперимента были использованы: природный минерал галит, морская соль торговой марки "Bodyart" ООО "ЕвроТек", морская соль торговой марки "SPA by LARA" ООО Линстек, а в качестве сравнения использовали химически чистую соль.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка литературы. Работа изложена на 41 странице, содержит 17 иллюстраций и 5 таблиц.

Основное содержание работы

Для исследования были выбраны температуры 15 и 25°C, а содержание амина 80, 85 и 90 мас.%. Выбранные образцы солей растворяли в бидистиллированной воде и добавляли рассчитанное кол-во амина при постоянной температуре, которую поддерживали в термостате.

Таблица 1 – Выходы хлорида натрия в зависимости от температуры и количества введенного дипропиламина.

Образец соли	t, °C	Мас.% введенного ДПА	Выход мас.%
Модельная соль	25	80	19.7
		85	44.3
		90	54.7
Соль торговой марки «Bodyart»	25	80	30.1
		85	34.7
		90	52.8
	15	80	27.1

		85	37.6
Соль торговой марки «SPA by Laga»	25	80	15.3
		85	25.9
		90	43.7
	15	80	16.1
		85	39.1
Галит	25	85	32.4
		90	36.6

Из полученных данных видно, что выход при 15°C несколько больше, чем при 25°C. Однако разница незначительная, поэтому оптимальная температура для проведения экстрактивной кристаллизации является 25°C, т.к. не нужно тратить энергию для её поддержания. Также видно, увеличение концентрации введенного дипропиламина приводит к увеличению выхода соли.

Каждый образец хлорида натрия был рассмотрен и снят в видеомикроскопе HIROX-7700.

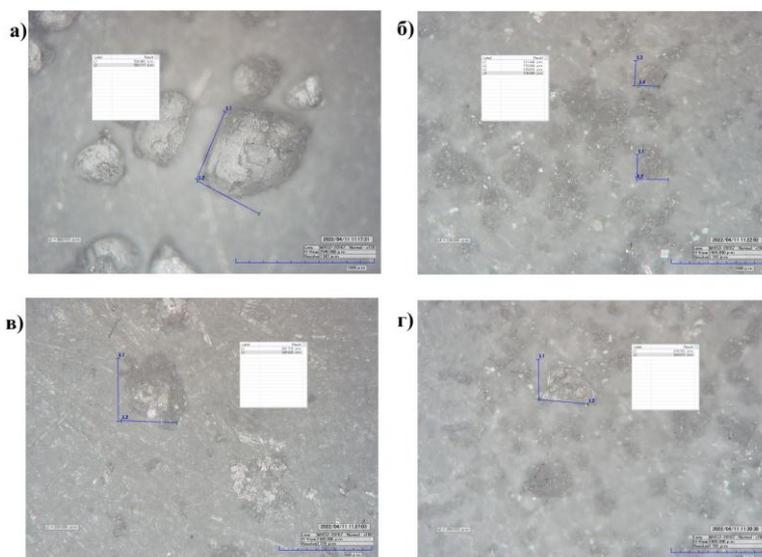


Рисунок 1. – Микрофотография кристаллов исходного образца (а) модельной соли и полученных методом экстрактивной кристаллизации при добавлении 80 (б), 85 (в), 90 (г) мас.% дипропиламина при 25°C.

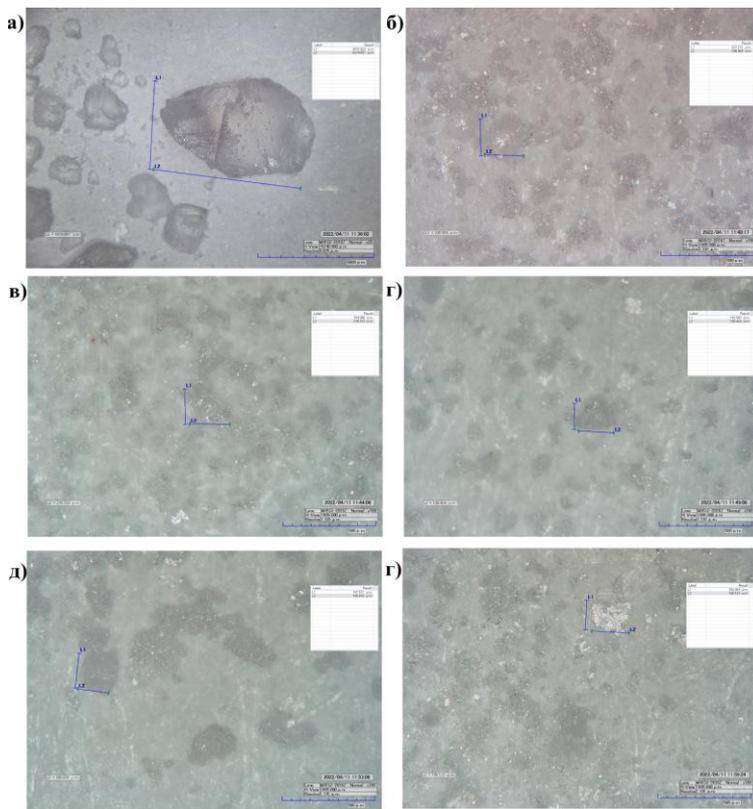


Рисунок 2. – Микрофотография кристаллов исходного образца (а) морской соли «Bodyart», полученных методом экстрактивной кристаллизации при добавлении 80 (б), 85 (в), 90 (г) мас.% дипропиламина 25°С. Также при 15°С 85 (д), 90 (е) мас.% антиростварителя.

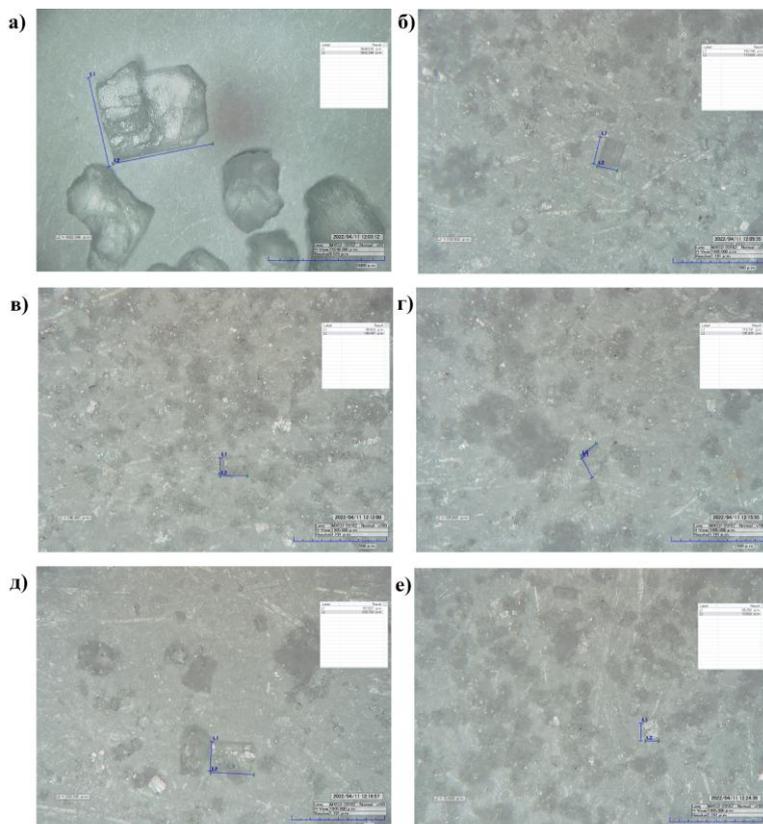


Рисунок 3. – Микрофотография кристаллов исходного образца (а) морской соли «SPA by Lara», полученных методом экстрактивной кристаллизации при добавлении 80 (б), 85 (в), 90 (г) мас.% дипропиламина 25°С. Также при 15°С 85 (д), 90 (е) мас.% антиростварителя.

Таблица 2 – Зависимость размера полученных кристаллов соли от введенного амина и изменения температуры.

Т,С	Мас. % введенного ДПА	Размер кристаллов, мкм
Модельная соль (530 мкм)		
25	80	120
	85	340
	90	220
Соль торговой марки "Bodyart" ООО "ЕвроТек (3900 мкм)		
25	80	200
	85	190
	90	140
15	80	190
	85	160
соль торговой марки "SPA by LARA" ООО Линстек (3950 мкм)		
25	80	110
	85	90
	90	110
15	80	160
	85	70

Из этих данных можно сделать вывод, что кристаллы, полученные методом экстрактивной кристаллизации меньше, чем исходные образцы, и имеют правильную форму.

Также был проведен рентгенофазовый анализ, который осуществлялся с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ

«Буревестник», Санкт-Петербург, Россия). Для регистрации дифрактограмм применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

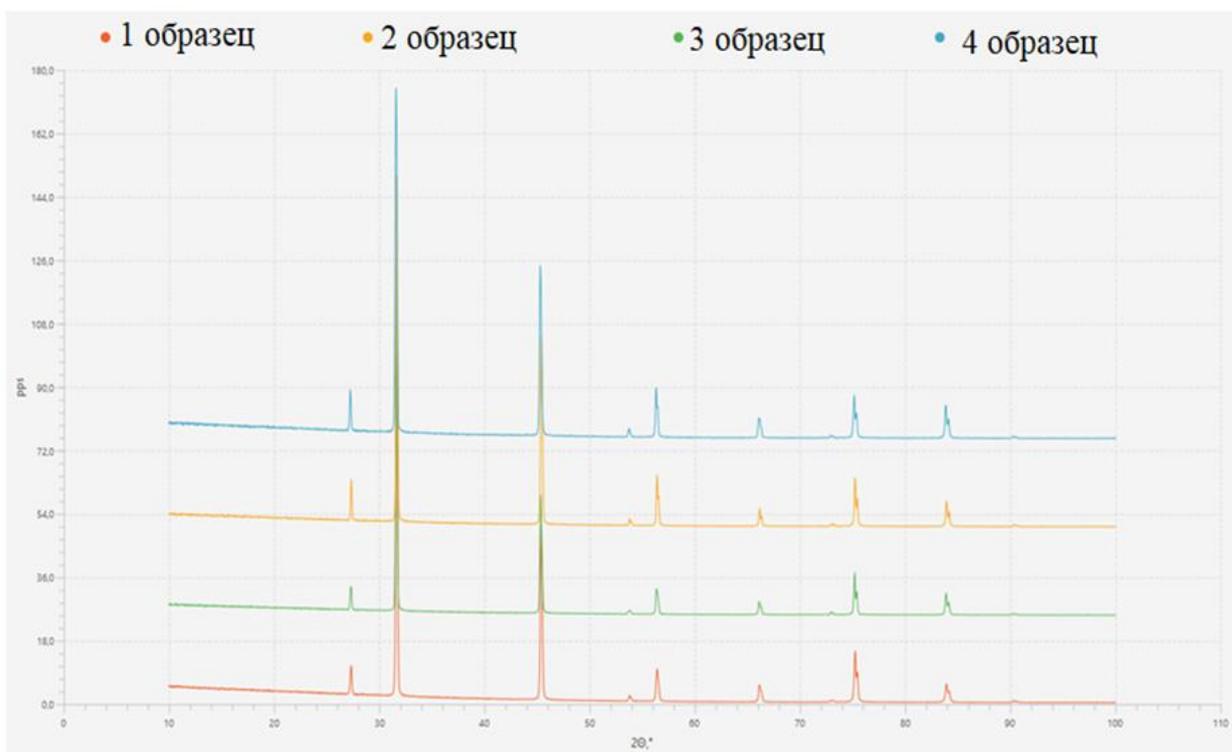


Рисунок 4 – Сравнение дифрактограмм модельного образца NaCl (реактив «х.ч.», образец 1) и солей, полученных экстрактивной кристаллизацией из модельного образца при температуре 25°C с введением ДРА (мас. %): образец 2 (80), образец 3 (85), образец 4 (90).

На представленной дифрактограмме все пики соответствуют теоретическим пикам хлорида натрия.

Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки и тонкой структуры для модельной соли.

№	Параметры получения образца		a, Å	Средний размер ОКР, нм	Величина микродеформации, $\langle \epsilon^2 \rangle \cdot 10^7$
	t, °C	Введено дипропиламина, мас. %			
1	(исходный)		5.639001 ± 0.000022	139	7,9

2	25	80	5.640167 ± 0.000019	111	0,47
3		85	5.639907 ± 0.000023	106	1,0
4		90	5.640707 ± 0.000023	118	1,6

Соли полученные методом экстрактивной кристаллизации имеют меньшую микродеформацию по сравнению с образцом модельной соли, но при этом уменьшается область когерентного рассеивания.

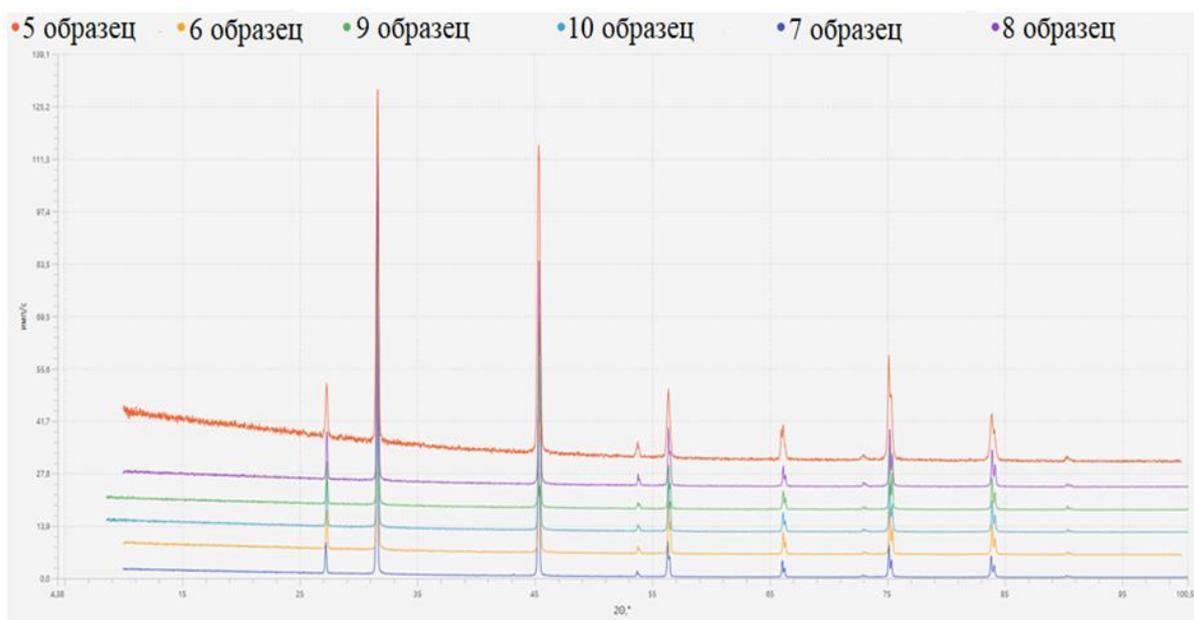


Рисунок 5 – Сравнение дифрактограмм исходного образца морской соли «Bodyart»(образец 5) и солей (образцы 6-10), полученных экстрактивной кристаллизацией из этого образца. Образцы получены при 25°C 6-80 мас.%, 7- 85 мас.%, 8- 90 мас.% дипропиламина. Образцы получены при 15°C 9-80 мас.%, 10- 85 мас.% дипропиламина.

Для морской соли «Bodyart» все пики соответствуют фазе хлорида натрия, но при этом у исходного образца зашумлен фон, а при некоторых углах наклона шум паходит на размытые пики.

Таблица 4 – Параметры элементарной ячейки и тонкой структуры NaCl образцов 5-10.

№	Параметры получения образца		a, Å	Средний размер ОКР, нм	Величина микродеформации, $\langle \epsilon^2 \rangle \cdot 10^7$
	t, °C	Введено ДПА, мас. %			
5	25	80	5.640167 ± 0.000019	111	0,47
6	25	85	5.639907 ± 0.000023	106	1,0
7	25	85	5.640707 ± 0.000023	118	1,6
8	15	80	5.640167 ± 0.000019	111	0,47
9	15	85	5.639907 ± 0.000023	106	1,0
10	15	85	5.640707 ± 0.000023	118	1,6

5	(исходный)		5.648405 ± 0.000051	85	5,3
6	25	80	5.640252 ± 0.000014	159	0,37
7		85	5.639224 ± 0.000013	205	0,94
8		90	5.639704 ± 0.000021	163	0,71
9	15	80	5.640558 ± 0.000016	178	0,63
10		85	5.639904 ± 0.000015	160	1,2

Также следует отметить, что по сравнению с исходным образцом все соли, полученные методом экстрактивной кристаллизации имеют меньшую микродеформацию. Параметры элементарной ячейки природной соли соответствуют параметрам модельной соли.

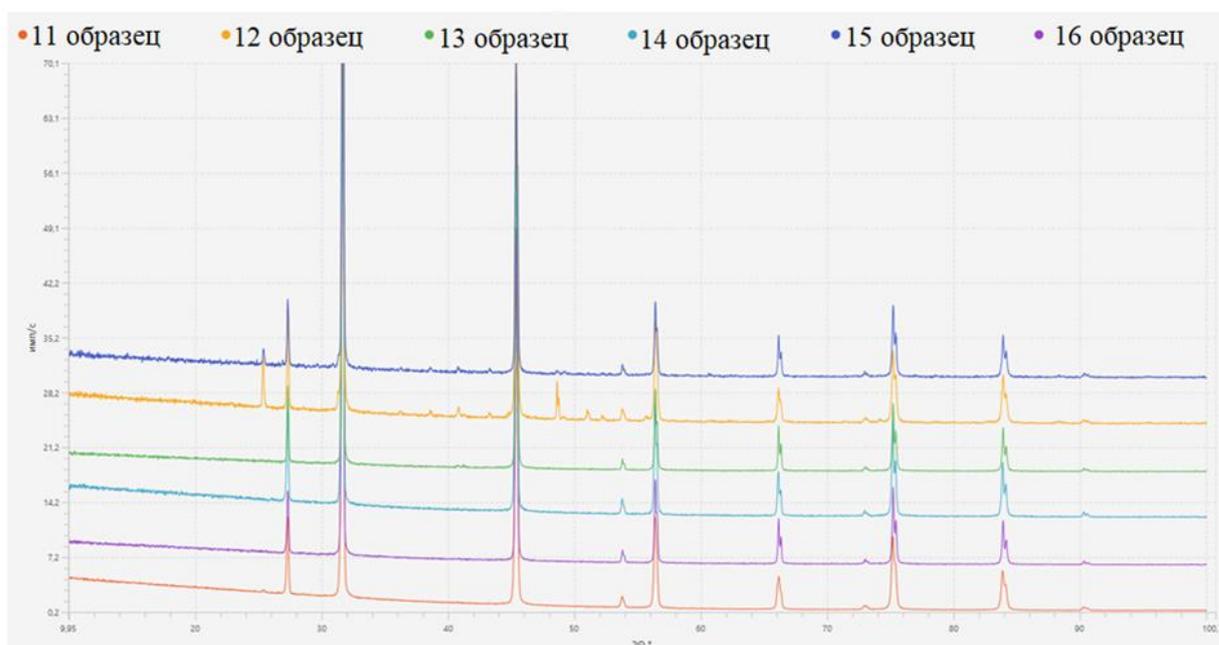


Рисунок 6 – Сравнение дифрактограмм исходного образца морской соли «SPA by Lara» (образец 11) и солей (образцы 12-16), полученных экстрактивной кристаллизацией из этого образца. Образцы получены при

25°C 12-80 мас.%, 13-85 мас.%, 14-90 мас.% дипропиламина. Образцы получены при 15°C 15-80 мас.%, 16-85 мас.%.

Для соли «SPA by Laga» основной фазой также является хлорид натрия, но при этом обнаружено наличие примесей – сульфата кальция.

Таблица 5. Содержание фазовой примеси в составе образцов 11-16 и параметры элементарной ячейки и тонкой структуры NaCl.

№ образца	Параметры получения образца		Содержание ангидрита CaSO ₄ , мас. %	Параметры NaCl		
	t, °C	Введено ДПА, мас. %		a, Å	Средний размер ОКР, нм	Величина микродеформации, $\langle \varepsilon^2 \rangle \cdot 10^7$
11	(исходный)		0,4	5.643868 ± 0.000019	95	5,0
12	25	80	6	5.641719 ± 0.000024	157	6,0
13		85	–	5.642034 ± 0.000014	198	2,5
14		90	–	5.642420 ± 0.000019	106	1,1
15	15	80	3	5.642481 ± 0.000021	170	3,3
16		85	–	5.641377 ± 0.000015	112	0,10

Наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки, что может свидетельствовать о встраивании примесей в структуру основного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при 15°C выход несколько больше, чем при 25°C. Также выявлено, что увеличение массового процента амина приводит к увеличению выхода соли, поэтому оптимально добавлять до 90 мас.% дипропиламина.
2. Выявлено, что кристаллы соли, полученные методом экстрактивной кристаллизации имеют меньше размеры и кристаллизуются в более упорядоченном состоянии. Причем с увеличением количества вводимого амина, приводит к уменьшению микродеформаций в кристаллической структуре хлорида натрия.
3. Метод экстрактивной кристаллизации можно использовать для очистки и получения мелкодисперсного хлорида натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Позин М.Е Технология минеральных солей // Л: Химия. 1974. Т.2. 1547 с.
2. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов.энциклопедия. 1988-1998. Т. 1-5.
3. Weingaertner D.A. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution/ D.A. Weingaertner, S. Lynn, D.N. Hanson // Ind. Eng. Chem. – 1999. – V.30. – №. 3. – P. 490-501.
4. Zijlema T. G. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride / Zijlema T. G , Geertman R. M., Witkamp G.–J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. – V. 39. №. 5. P. 1330-1337.
5. Carton A. Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine / Carton A, Bolado S., Marcos M. // J. Chem. Eng. Data. 2000. – V. 45. №. 2. P. 260-264.
6. Brenner D.K. Liquid-Liquid Equilibria for Saturated Aqueous Solutions of Sodium Sulfate t 1 -Propanol, 2-Propanol, or 2-Methylpropan-2-0 / Brenner D.K., Anderson E.W., Lynn S. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1992. – V. 37. №. 4. P. 419-422.
7. Межуева М.А. Политермические исследования фазовых равновесий и экстрактивной кристаллизации солей в тройных системах формиат калия (хлорид натрия) – вода – дипропиламин: выпускная квалификационная (магистрская) работа / Межуева М.А. – Саратов. Гос. Ун-т – Саратов, 2020. – 70 с.