

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

Кафедра общей и неорганической химии

**ВЫСАЛИВАНИЕ ПЭГ-1500 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ХЛОРИДОМ ЦЕЗИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 10–100°C**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

---

Института химии

---

Суворовой Нины Ивановны

---

Научный руководитель

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

подпись

Д.Г. Черкасов

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

подпись

И.Ю. Горячева

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Тройные системы соль – вода – полиэтиленгликоль (ПЭГ) относятся к типу ATPS (от англ. Aqueous Two Phase Systems – водные двухфазные системы), в которых соль вызывает расслаивание гомогенной жидкостной системы. ATPS, включающие водный раствор ПЭГ и неорганическую соль, показали высокую эффективность в процессах разделения биоматериалов, экстракции ионов металлов и органических веществ, а также для экстрактивной кристаллизации ряда солей. Фазовая диаграмма является тем инструментом, который позволяет проводить указанные процессы с наибольшей эффективностью. Также, системы, содержащие ПЭГ, являются экологически безопасной альтернативой традиционным двухфазным системам на основе органических низкомолекулярных растворителей.

Несмотря на то, что цезий относится к редким элементам, его соединения находят широкое применение. Потребность в солях цезия в промышленности и технологиях более чем в восемь превышает уровень его извлечения. Для выделения солей цезия из природных хлоридных рассолов предложено использовать полиэтиленгликоли, что определяет актуальность детального исследования растворимости в тройных системах соль цезия – вода – ПЭГ. Создание экстракционных систем без органического растворителя – перспективное направление развития методов экстракции.

**Цель работы:** выявление эффекта высаливания двойной системы вода–ПЭГ CsCl при изучении фазовых состояний в широком интервале температур, построении и анализе фазовых диаграмм.

### **Задачи:**

1. Визуально-политермическим методом исследовать фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы в интервале 10–100°C.
2. Построить политермы фазовых состояний и определить температуру начала расслаивания в смесях компонентов изучаемой системы.

3. Провести построение и анализ изотермических фазовых диаграмм при различных температурах, найти растворимость компонентов.

4. Определить эффект высаливания ПЭГ из водных растворов CsCl.

**Объекты исследования.** В ходе работы были использованы: ПЭГ (ООО «Завод синтанолов», ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средней молярной массой «1550», бидистиллированная вода, CsCl квалификации «ос. ч.» («РЕАХИМ», ОКП 2621150374, ТУ 6-09-3778-82).

### **Объем и структура работы**

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности и списка литературы. Работа изложена на 65 страницах, содержит 24 иллюстрации и 1 таблицу.

### **Основное содержание работы**

Полиэтиленгликоли – полимеры, образованные из этиленоксида, они относятся к классу полиэфиров и обладают различными физико-химическими свойствами в зависимости от их молекулярной массы. Полиэтиленгликоли представляют собой важные полимерные соединения с широким спектром применений в различных отраслях промышленности и в научных исследованиях, в частности, ПЭГ применяются в различных областях научных исследований, включая физическую и органическую химию, фармакологию, биомедицину, нанотехнологии и др. [1-2]

В настоящее время изучено множество систем, включающих ПЭГ, воду, соль [3-24]. Изучены также некоторые системы, содержащие соли цезия [25-29].

Несмотря на то, что литературе предложены системы с ПЭГ, которые могут применяться в экстрактивных целях, их полные фазовые диаграммы почти не изучены. Влияние CsCl на фазовое поведение системы вода – ПЭГ не было изучено, коэффициент распределения полимера не определен, не определена температура начала расслаивания в системе. Кроме того, исследования тройных систем, представленных в литературе, проводились

изотермическим методом, который не является весьма наглядным. Визуально-политермический метод, в свою очередь, более информативен, поэтому представляет интерес провести исследование в широком температурном интервале, изучить возможность применения визуально-политермического метода для исследования подобных систем, найти зависимость коэффициента распределения ПЭГ между двумя жидкими фазами монотектического состояния от температуры, оценить возможности использования исследуемой системы в экстрактивных целях.

Визуально–политермическим методом нами впервые изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по двенадцати сечениям треугольника состава тройной системы CsCl – вода – ПЭГ.

Смеси компонентов по сечениям I-VII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ПЭГ и воды. Анализ построенных политерм выявил их аналогию – четыре плавные кривые, сходящие в одной точке, разделяют поля гомогенного состояния  $\ell$ , насыщенных растворов  $\ell+S$ , расслоения  $\ell_1+\ell_2$  ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза) и монотектики  $\ell_1+\ell_2+S$ . Твердая фаза S представляла собой хлорид цезия при всех температурах интервала исследования. На ряде политерм существуют поля насыщенных в отношении кристаллов ПЭГ растворов  $\ell_1+S_1$  (фаза  $S_1$  представляет собой твердый ПЭГ) и эвтонического состояния  $\ell_1+S+S_1$ .

Смеси компонентов по сечению VIII характеризовались постоянным содержанием соли и ПЭГ и переменным содержанием воды. Политерма сечения VIII состоит из кривой, разделяющей поле эвтонического состояния и насыщенных растворов с ПЭГ, данное сечение исследовалось с целью установления границ поля эвтоники на треугольнике состава при различных температурах.

Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению IX треугольника состава, которое

характеризовалось переменным содержанием ПЭГ и постоянным отношением масс CsCl и воды. Политерма сечения IX состоит из двух ветвей, сходящихся в критической точке критической ноды монотектического равновесия KS, разделяет поля насыщенных растворов  $\ell_1+S$ ,  $\ell_2+S$  и монотектики  $\ell_1+\ell_2+S$ . Политерма является сильно ассиметричной относительно критического состава, что характерно для систем с высокомолекулярным компонентом.

Смеси компонентов по сечениям XI и XII так же характеризовались постоянным соотношением масс CsCl и воды и переменным содержанием ПЭГ. Политермы указанных сечений состоят из кривых, разделяющих поля насыщенных растворов  $\ell_1+S_1$  и гомогенного состояния  $\ell$ . Такие сечения исследовались с целью установления границ поля насыщенных растворов с твердой фазой, представляющей собой ПЭГ, на треугольнике состава при различных температурах.

Для определения зависимости состава критической точки растворимости от температуры были исследованы смеси четырех дополнительных сечений, характеризующихся переменным содержанием хлорида цезия и постоянным соотношением масс воды и ПЭГ. Критические кривые начинаются в точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды монотектического состояния. С повышением температуры в критическом растворе содержание соли уменьшается, а ПЭГ – незначительно увеличивается.

Дополнительно для построения изотермических фазовых диаграмм при 10.0, 13.7, 25.0 и 40.0°C были построены кривые, отражающие зависимости содержания смеси ПЭГ+H<sub>2</sub>O и соли в точке контакта четырех полей ( $\ell$ ,  $\ell+S$ ,  $\ell+S_1$ ,  $\ell+S+S_1$ ) на сечениях V, VI, VII от температуры. Построив дополнительное сечение с переменным содержанием соли и постоянным соотношением воды и ПЭГ, мы обнаружили, что контакты полей соответствуют данным температурам и содержанию соли.

Политермы фазовых состояний использовались для графического

определения состава смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре. Это позволило построить изотермические фазовые диаграммы при семи температурах (10.0, 13.7, 25.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0, 100.0°C), которые выявили топологическую трансформацию исследуемой системы с изменением температуры. Значение растворимости CsCl в воде при указанных температурах были получены по справочным данным в интервале температур 10.0-100.0°C [30].

На изотерме при 10.0°C существует плавная линия растворимости CsCl в смесях воды и ПЭГ. На этой изотерме и трех последующих существует треугольник эвтонического состояния  $\ell_1+S+S_1$  с примыкающим к нему полем  $\ell_1+S_1$ , которое отвечает насыщенным в отношении кристаллов ПЭГ-растворам. Их размеры с температурой уменьшаются. При 13.7°C на линии растворимости появляется критическая точка К, а на поле насыщенных растворов  $\ell+S$  – критическая нода KS. В системе возникает расслаивание. С повышением температуры, критическая нода трансформируется в треугольник монотектического состояния. Например, на изотерме при 25.0 и 40.0°C существует монотектический треугольник  $\ell_1+\ell_2+S$  с примыкающими к нему полями насыщенных растворов  $\ell_2+S$ ,  $\ell_1+S$  и расслоения  $\ell_1+\ell_2$  с критической точкой К. Дальнейшее повышение температуры приводит к трансформации диаграммы вследствие возрастания растворимости и усиления высаливающего действия соли. Наблюдается значительное увеличение размеров поля расслоения  $\ell_1+\ell_2$  и уменьшение поля насыщенных растворов  $\ell_1+S$ .

Анализ построенных изотерм позволил графически определить составы жидких фаз монотектического состояния при семи температурах, без проведения сложного процесса их разделения и химического анализа. Состав равновесных фаз является важной характеристикой экстракционной системы. Обнаружено, что содержание ПЭГ в органической фазе значительно возрастает с повышением температуры, в то время как его содержание в водной фазе остается неизменно малым. Нами был рассчитан коэффициент

распределения ПЭГ как отношение между его содержанием в органической и водной фазах. С увеличением температуры коэффициент распределения значительно возрастает, что свидетельствует о возрастании высаливающего действия соли.

Установлено, что растворимость хлорида цезия в смесях воды и ПЭГ различного состава снижается в зависимости от содержания органического растворителя при 10.0°C. Таким образом, ПЭГ можно считать хорошим антирастворителем для исследуемой соли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые подтверждена возможность использования визуально-политермического метода для изучения фазовых состояний в системах, содержащих ПЭГ. Впервые для тройных систем соль–вода–ПЭГ установлена температура начала расслаивания.
2. Проведенный анализ построенных политерм фазовых состояний и изотермических диаграмм при семи температурах указывает на высаливающее действие соли, которое значительно усиливается с повышением температуры.
3. Возрастание содержания ПЭГ в органической фазе с температурой благоприятствует проведению экстракционного процесса. систему с CsCl можно использовать как экстракционную при относительно невысоких температурах.
4. Установлено, что снижение растворимости CsCl в воде при введении ПЭГ потенциально можно использовать в процессе экстрактивной кристаллизации CsCl, его очистки и выделения из водных растворов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / Под ред. О. Н. Дымента. — М.: Химия, 1976. — 376 с.
2. Энциклопедия Полимеров. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.2 Л – Полинозные волокна. М., Сов. Энци., 1974. 1032 стр. с илл.
3. Martins J.P. et al. Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures // J Chem Eng Data. 2008. Vol. 53, № 1. P. 238–241. 10.1021/je700538z
4. Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M. Phase diagrams of PEG1000,1500,2000,4000,6000 + lithium citrate + water ATPSs, and the partitioning of salbutamol at T = 298.15 K // Sci Rep. Nature Research, 2023. Vol. 13, № 1. 10.1038/s41598-023-28046-9
5. Zakhodyaeva Y.A. et al. Liquid-Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase System Composed of Poly(Ethylene Oxide) 1500 and Sodium Nitrate // J Chem Eng Data. American Chemical Society, 2019. Vol. 64, № 3. P. 1250–1255. 10.1021/acs.jced.8b01138
6. Fedorova M.I. et al. Recovery of rare-earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol 1500\* // Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. 2020. Vol. 69, № 7. 1344–1348 p. 10.1007/s11172-020-2908-2
7. Ya Fedorov A., Levina A. V, Fedorova M.I. Extraction of Eu(III), Gd(III), and Tb(III) in aqueous two-phase systems based on polyethylene glycol 1500- $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  with the addition of extractants (D2EHPA, TBP, TOMAN) // IOP Conf Ser Mater Sci Eng. IOP Publishing, 2022. Vol. 1212, № 1. P. 012012. 10.1088/1757-899X/1212/1/012012
8. Levina A. V, Fedorova M.I. Vanadium(IV) ions extraction in the aqueous two-phase system based on poly(ethylene glycol) // IOP Conf Ser Mater Sci Eng.

- IOP Publishing, 2022. Vol. 1212, № 1. P. 012013. 10.1088/1757-899X/1212/1/012013
9. Zakhodyaeva Y.A. et al. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules*. MDPI AG, 2019. Vol. 24, № 22. 10.3390/molecules24224078
  10. Fedorova M.I. et al. Interphase Distribution of V(IV) in the Polyethylene Glycol 1500–Sodium Nitrate–Water System // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. Pleiades journals, 2020. Vol. 54, № 4. P. 604–609. 10.1134/S0040579520040211
  11. Boggione Santos I.J. et al. Phase diagram, densities, and the refractive index of new aqueous two-phase system formed by PEO1500 + thiosulfate + H<sub>2</sub>O at different temperatures // *J Chem Eng Data*. 2012. Vol. 57, № 2. P. 274–279. 10.1021/je200744s
  12. Oliveira A.C. de et al. Study of liquid-liquid equilibria in aqueous two-phase systems formed by poly (ethylene glycol) (PEG) and sodium thiosulfate pentahydrate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O) at different temperatures // *Fluid Phase Equilib.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 476. P. 118–125. 10.1016/j.fluid.2018.07.035
  13. Alvarenga B.G. et al. Measurement and correlation of the phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed of polyethylene(glycol) 1500 or 4000 + sodium sulfite + water at different temperatures // *J Chem Eng Data*. 2014. Vol. 59, № 2. P. 382–390. 10.1021/JE400843E
  14. Milevskiy N.A. et al. Effect of Sodium Chloride and pH on the Composition of the Equilibrium Phases and the Partition of Palladium(II) in the Aqueous Two-Phase System PEG1500-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Water // *J Chem Eng Data*. American Chemical Society, 2021. Vol. 66, № 2. P. 1021–1031. 10.1021/acs.jced.0c00832
  15. Rodrigues Barreto C.L. et al. Liquid-Liquid Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling for Aqueous Two-Phase System Peg 1500 + Sodium Sulfate + Water at Different Temperatures // *J Chem Eng Data*.

- American Chemical Society, 2019. Vol. 64, № 2. P. 810–816.  
10.1021/acs.jced.8b01113
16. Barbosa A.A. et al. Equilibrium Data and Physical Properties of Aqueous Two Phase Systems Formed by PEG (1500 and 4000)  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  + Sodium Sulfate + Water at Different Temperatures and pH 2 // J Chem Eng Data. American Chemical Society, 2016. Vol. 61, № 1. P. 3–11. 10.1021/je5008586
  17. Pirdashti M. et al. Phase equilibria of aqueous mixtures of PEG with formate salt: Effects of pH, type of cation, polymer molecular weight and temperature // Fluid Phase Equilib. Elsevier B.V., 2019. Vol. 485. P. 158–167. 10.1021/acs.jced.0c01029
  18. Silvério S.C. et al. Effect of aqueous two-phase system constituents in different poly(ethylene glycol)-salt phase diagrams // J Chem Eng Data. 2012. Vol. 57, № 4. P. 1203–1208. 10.1021/je2012549
  19. Carvalho C.P. et al. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of PEG 1500 + potassium phosphate and PEG 1500 + sodium citrate aqueous two-phase systems // Quim. Nova. 2008. Vol. 31, № 2. P. 209–213. 10.1590/S0100-40422008000200004
  20. De Oliveira R.M. et al. Liquid-liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at different temperatures // J Chem Eng Data. 2008. Vol. 53, № 4. P. 895–899. 10.1021/je7004209
  21. Lemos L.R. de et al. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  and  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ): Experimental and correlation // Fluid Phase Equilib. 2011. Vol. 305, № 1. P. 19–24. 10.1016/j.fluid.2011.03.001
  22. Xia Lei A.D.D. and J.T.H. Equilibrium phase behavior of the poly(ethylene glycol)/potassium phosphate/water two-phase system at  $4^\circ\text{C}$  // J. Chem. Eng. Data . 1990. Vol. 35, № 4. P. 420–423. 10.1021/je00062a014
  23. Barani A. et al. Influence of the molecular weight of polymer, temperature and pH on phase diagrams of poly (ethylene glycol) + di-potassium tartrate

- aqueous two-phase systems // Fluid Phase Equilib. Elsevier B.V., 2018. Vol. 459. P. 1–9. 10.1016/j.fluid.2017.11.037
24. Shahrokhi B. et al. Liquid-Liquid Equilibrium and Physical Properties of Aqueous Mixtures of Poly(ethylene glycol) with Zinc Sulfate at Different pH Values: Experiment, Correlation, and Thermodynamic Modeling // J Chem Eng Data. American Chemical Society, 2017. Vol. 62, № 3. P. 1106–1118. 10.1021/acs.jced.6b00950
25. Mcgarvey P.W., Hoffmann M.M. Solubility of Some Mineral Salts in Polyethylene Glycol and Related Surfactants // Tenside Surfactants Detergents. 2018. Vol. 55, № 3. P. 203–209. 10.3139/113.110555
26. Yu X. et al. Phase equilibria of CsCl-polyethylene glycol (PEG)-H<sub>2</sub>O at 298.15 K: Effect of different polymer molar masses (PEG1000/4000/6000) // Journal of Chemical Thermodynamics. Academic Press, 2019. Vol. 135. P. 45–54. 10.1016/j.jct.2019.03.020
27. Ma B. et al. Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly(ethylene glycol) + Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O // J Chem Eng Data. 2005. Vol. 50, № 3. P. 792–795. 10.1021/je049757m
28. Hu M. et al. Liquid-liquid and liquid-liquid-solid equilibrium in PEG+Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O // J Chem Eng Data. 2004. Vol. 49, № 5. P. 1440–1443. 10.1021/je0498558
29. Yukhno G.D., Krasnoperova A.P. Volume and dielectric properties of cesium perchlorate and its solubility in aqueous solutions of polyethylene glycol-600 // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol. 87, № 12. P. 2034–2038. 10.1134/S0036024413120273
30. Киргинцев А.Н. Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. 1972. Справочник. Изд-во "Химия", Л., 1972, стр. 248, табл. 87, рис. 589.