

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, растворимость и экстрактивная кристаллизация
соли в тройной системе нитрат цезия–вода–ПЭГ-1500**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Климовой Яны Сергеевны

Научный руководитель
доцент, д. х. н., профессор

Д.Г. Черкасов

Зав. Кафедрой
д. х. н., профессор

И.Ю. Горячева

Саратов 2023

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Известно, что цезий относится к редким и рассеянным элементам, но его соединения находят широкое применение в различных промышленных и технологических областях. Они используются для выделения ДНК методом центрифугирования, при изготовлении фотоэлементов, оптических приборов, как флюс при сварке молибдена и электролит в топливных элементах. В частности, CsNO_3 используют в электроэнергетике как компонент рабочего тела в перспективных МГД-генераторах, он входит в состав некоторых люминофоров.

Однако промышленная потребность в соединениях цезия превышает их производство примерно в восемь раз. Для решения этой проблемы предложено использовать полиэтиленгликоли различной молекулярной массы с целью выделения солей цезия из природных и технологических источников, что ставит задачу детального исследования растворимости в тройных системах соль цезия – вода – ПЭГ.

Такие тройные системы соль–вода–ПЭГ активно исследуются и используются последние 25 лет. Их относят к типу ATPS's (от англ. Aqueous Two Phase Systems – водные двухфазные системы), в которых соль вызывает расслаивание гомогенной жидкой системы. Применение тройных систем на основе полиэтиленгликоля имеет экономические преимущества и соответствует принципам "зеленой химии", так как эти системы обладают низкой токсичностью и являются экологически безопасной альтернативой традиционным двухфазным системам на основе органических низкомолекулярных растворителей.

Цель работы. Настоящее исследование посвящено политермическому изучению фазовых равновесий и критических явлений в смесях компонентов тройной системы CsNO_3 – вода – ПЭГ с целью выявить влияние соли на фазовое поведение двойной системы при анализе фазовых диаграмм, оценить изменение растворимости соли в бинарных смесях.

Задачи исследования:

1. Визуально-политермическим методом исследовать фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы CsNO_3 –вода–ПЭГ в широком интервале температур, определить температуру начала расслаивания.
2. Построить политермические сечения и изотермические фазовые диаграммы при различных температурах, провести их анализ.
3. Выявить эффект высаливания ПЭГ под действием соли.
4. Оценить изменение растворимости соли в водно-органических растворах.
5. Провести сравнение с ранее исследованными системами, содержащими соли цезия.

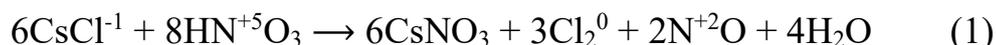
Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. В работу входят две главы (обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов). В первой главе было рассмотрено влияние солей цезия на растворимость компонентов системы вода – ПЭГ, влияние других органических и неорганических солей на растворимость компонентов системы вода – ПЭГ, а также влияние различных солей на растворимость компонентов системы вода – ПЭГ-1500. Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, методы и методика исследования, политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе CsNO_3 – вода – ПЭГ. Работа изложена на 60 страницах, содержит 21 иллюстрацию и 1 таблицу.

Основное содержание работы

Объекты исследования. Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. В работе использовались три вещества: вода, CsNO_3 и ПЭГ.

Воду получали на бидистилляторе DEM-20“MERA-POLNA”, ее показатель преломления ($n_D^{20}=1.3333$) хорошо согласуется со справочными данными [1].

Нами проведен синтез CsNO_3 на основе найденной в литературе методики получения нитрата калия из хлорида калия, т.к. физико-химические свойства, растворимость и температурный коэффициент растворимости у нитратов калия и цезия схожи [2]. К 200 г твёрдого CsCl порциями добавляли 110 мл азотной кислоты (65 мас.%). Раствор нагревали и постепенно добавляли ещё 165 мл азотной кислоты. Таким образом, азотной кислоты необходим 2,5-кратный избыток, чем рассчитанный по уравнению



Сначала раствор приобрёл бурю окраску, при дальнейшем нагревании она исчезла. Периодически проверяли раствор на наличие хлорид-ионов с помощью раствора нитрата серебра. Кипячение проводили до тех пор, пока не была получена отрицательная реакция на хлорид-ионы. Добавляли дистиллированную воду и упаривали раствор до слабокислой реакции среды. Раствор охлаждали до 5 °С. Выпавшие игольчатые кристаллы промывали этиловым спиртом и отфильтровали на воронке Бюхнера, а затем еще раз перекристаллизовывали. Сушили соль до постоянной массы при температуре 120 °С, т.к. при 154 °С CsNO_3 переходит из гексагональной модификации в кубическую [3].

Полученный препарат соли идентифицировали методом рентгенофазового анализа.

CsNO_3 тонко растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анализом. Подготовленную к работе соль хранили над прокаленным

хлоридом кальция в эксикаторе, защищенным от прямого воздействия световых лучей.

Препарат ПЭГ (ООО “Завод синтанолов”, ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средним значением молекулярной массой “1550” измельчался в агатовой ступке, дополнительной очистке и осушке не подвергался.

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в двойных системах и системах соль–бинарный растворитель с расслоением использовали визуально-политермический метод [4], основы которого были заложены Алексеевым [5] и Шредером [6]. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов.

Методика эксперимента была следующая. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием в стандартных ампулах марки ПВШ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Эти смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника в тройной системе. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостойкий химический стакан объемом 1 л. В интервале температур 0-90°C в качестве теплоносителя применяли дистиллированную воду. При температурах выше 90°C в качестве теплоносителя использовали глицерин.

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 визуальное 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 1ч, 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. 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 находили подбором смесей, характеризующихся критической опалесценцией и равенством объемов жидких фаз вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температур фазовых переходов. Этот метод иногда называют методом отношения объемов жидких фаз [7]. Составы смесей, отвечающие критическим точкам критической ноды KS монотектического состояния определяли также подбором смесей компонентов, в которых две жидкие фазы (ℓ_1 и ℓ_2) образовывали критическую фазу (обозначена буквой К) и имели равные объемы вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температуры фазового перехода, находясь в равновесии с твердой фазой S. Состав критического раствора К ноды KS (критической конечной точки) определяли графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости, построенной при температуре образования критической ноды монотектического равновесия. Смеси с критическими явлениями исследовали в градуированных ампулах; погрешность измерения объемов фаз составляла около 5%.

Отметим, что избыточное давление паров растворителей (не более 2-3 атм.), создававшееся в запаянных ампулах при нагревании смесей компонентов, не оказывало сколько-нибудь заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [8].

По результатам исследований для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания

одного компонента (или смеси двух компонентов определенного состава) в смесях всех компонентов системы. Используя полученные политермы фазовых состояний, методом графической интерполяции определяли составы точек, отвечающих фазовым переходам при выбранных температурах, и строили изотермические фазовые диаграммы тройной системы. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающим точкам фазовых переходов, составила $\pm 0.5-1.0\%$.

В тройную систему CsNO_3 – вода – ПЭГ входят составляющие три двойные системы (вода – ПЭГ, CsNO_3 – вода, CsNO_3 – ПЭГ).

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10 до 110°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы CsNO_3 –вода–ПЭГ, составы которых изменялись по десяти сечениям концентрационного треугольника.

Смеси компонентов по сечению IX характеризовались постоянным соотношением масс соли и воды 69.00:31.00 (VIII) и переменным содержанием ПЭГ. Такого типа сечения обладают повышенной информативностью, поскольку позволяют выявлять не только фазовое поведение смесей, но и определить температуру начала расслаивания в системе.

Смеси компонентов по сечениям I-VIII характеризовались постоянным соотношением масс воды и ПЭГ 90.00:10.00 (I), 80.00:20.00 (II), 67.00:33.00 (III), 50.00:50.00 (IV), 38.00:62.00 (V), 27.00:73.00 (VI), 16.00:84.00 (VII), 10.00:90.00 (VIII) и переменным содержанием CsNO_3 .

Смеси компонентов по сечению X характеризовались постоянным соотношением масс соли и ПЭГ 20.00:80.00 (X) и переменным содержанием воды.

Политерма по сечению IX состоит из двух ветвей, сходящихся в критической точке критической ноды монотектического равновесия при 78.8°C. Эта линия фазового перехода разделяет поля насыщенных растворов l_1+S и l_2+S , где l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза, S – твердая фаза,

отвечающая по составу соли, и монотектики l_1+l_2+S . Только выше указанной температуры в изученной тройной системе существует расслаивание. Значительная асимметрия политермы относительно критического состава обусловлена большой разницей в молекулярных массах растворителей и наличием межмолекулярных водородных связей в тройной системе.

Политермы по сечениям I-VIII характерны для тройных систем с высаливанием – плавные кривые разделяют поля гомогенного состояния l , насыщенных растворов $l+S$, расслоения l_1+l_2 и монотектики l_1+l_2+S . На ряде сечений обнаружены фазовые равновесия $l+S$ и $l+S+S_1$ с участием кристаллов ПЭГ.

Методом отношения объемов фаз найдены составы смесей, отвечающих критическим точкам растворимости при различных температурах. Для определения зависимости состава критической точки растворимости от температуры были исследованы смеси трех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием $CsNO_3$ и постоянным соотношением масс воды и ПЭГ: 75.00:25.00, 74.30:25.70, 74.00:26.00. С повышением температуры в критическом растворе содержание соли уменьшается, а ПЭГ – незначительно увеличивается. Критические кривые начинаются при температуре $78.8^\circ C$ в точке, отвечающей составу жидкой фазы критической точки монотектического состояния.

Для уточнения границ треугольника эвтонического состояния нами было проведено ряд дополнительных построений путем получения данных о растворимости кристаллов ПЭГ в смесях компонентов по сечениям VIII и X.

Также был построен график зависимости содержания смеси ПЭГ+ H_2O и соли в точке контакта четырех полей (l , $l+S$, $l+S_1$, $l+S+S_1$) на сечениях V-VIII от температуры.

Политермические данные позволили построить изотермические фазовые диаграммы, которые прояснили их трансформацию с изменением температуры. Установлено, что в смесях компонентов в интервале от $10.0^\circ C$

до 78.8°C осуществляется простая растворимость соли в бинарном растворителе вода–ПЭГ. Твердой фазой при этом выступает индивидуальная соль. На изотермах при 10.0, 25.0°C и 40.0°C существует треугольник эвтонического состояния с I_1+S+S_1 , где S_1 – твердая фаза, отвечающая по составу ПЭГ, с примыкающим полем I_1+S_1 насыщенных в отношении кристаллов ПЭГ растворов. Его размеры с температурой уменьшаются.

При 78.8°C на линии растворимости появляется критическая точка, а на поле насыщенных растворов – критическая нода. Указанная температура, как отмечалось ранее, отвечает началу расслаивания. С повышением температуры нода трансформируется в треугольник монотектического состояния. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению высаливающего действия соли и, как следствие, размеры монотектического треугольника увеличиваются.

Для выявления эффекта высаливания ПЭГ под действием соли рассчитан коэффициент распределения ПЭГ как отношение его содержания в жидких фазах. Установлено, что с повышением температуры K_r незначительно возрастает.

Используя полученные данные по растворимости $CsNO_3$ в смесях воды и ПЭГ различного состава, установлено значительное снижение значения растворимости соли от содержания органического растворителя при 10.0 и 25.0°C. Таким образом, ПЭГ можно считать хорошим антирастворителем для нитрата цезия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор литературы по влиянию ряда солей, в том числе, солей цезия на фазовое поведение двойной системы вода–ПЭГ.
2. Визуально-политермическим методом исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы CsNO_3 –вода–ПЭГ. Впервые подтверждена возможность расслаивания водных растворов, содержащих ПЭГ под действием CsNO_3 при температурах выше 78.8°C .
3. Построены политермические сечения и изотермические фазовые диаграммы при различных температурах, анализ которых показал, что при более низких температурах наблюдается простая растворимость соли в бинарном растворителе и, следовательно, применять исследованную систему как экстракционную не имеет смысла.
4. Выявлен количественно эффект высаливания ПЭГ под действием CsNO_3 .
5. Проведена оценка изменения растворимости соли в водно-органических растворах от температуры. Значительное снижение растворимости соли при введении ПЭГ потенциально можно использовать в процессе экстрактивной кристаллизации CsNO_3 , его очистки и выделения из водных растворов.
6. Проведено сравнение с ранее исследованными системами, содержащими соли цезия.

Список использованных источников

1. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов. энциклопедия. 1988-1998. Т. 1-5.
2. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.
3. Плющев В.Е. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 410 с.
4. Ильин К.К., Синегубова С.И., Демахин А.Г. / Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем. // – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, – 1990. – 63 с.
5. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т.4, № 10. - С.83-114.
6. Шредер, И.Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях / И.Ф. Шредер // Горный журн. - 1890. - Т.4, №11. - С.272-327.
7. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль — два растворителя с всаливанием — высаливанием / К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2020. — 212 с.
8. Трейбал Р. / Жидкостная экстракция: Пер. с англ. под ред. С. З. Кагана. М. // – Химия, – 1966. – 724 с.