

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

**Изучение фазовых равновесий, растворимости и экстрактивная
кристаллизация соли в тройной системе сульфат аммония – вода –
полиэтиленгликоль-1500**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Карагулова Мадина Альбековна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н.. доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н.. профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2024

Введение

Актуальность работы. Тройные системы соль – вода – полиэтиленгликоль (ПЭГ) активно исследуются последние 30 лет и относятся к типу ATPS's (от англ. Aqueous Two Phase Systems – водные двухфазные системы), в которых соль вызывает расслаивание двойной гомогенной жидкостной системы. Они показали высокую эффективность как в процессах разделения биоматериалов, так и в извлечении ионов ряда металлов, в процессах экстрактивной кристаллизации некоторых солей. Причиной тому – уникальное сочетание свойств полиэтиленгликолей – водорастворимость с мягким экстрагирующим действием, низкая токсичность и способность к биоразложению. Подобные системы являются экологически безопасной альтернативой традиционным экстракционным системам.

Фазовая диаграмма является удобным инструментом, который позволяет находить оптимальные условия для проведения процессов разделения смесей с наибольшей эффективностью, что определяет актуальность нашего исследования.

Цель исследования: выявить возможность применения сульфата аммония для высаливания полиэтиленгликоля из его водных растворов и нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этой соли на основе изучения фазовых равновесий в тройной системе сульфат аммония–вода–полиэтиленгликоль-1500 в интервале 10.0 - 70.0°C.

Основное содержание работы

Нами визуально-политермическим методом в интервале от 10 до 70°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника. Положение сечений на треугольнике состава представлены на рисунке 1.

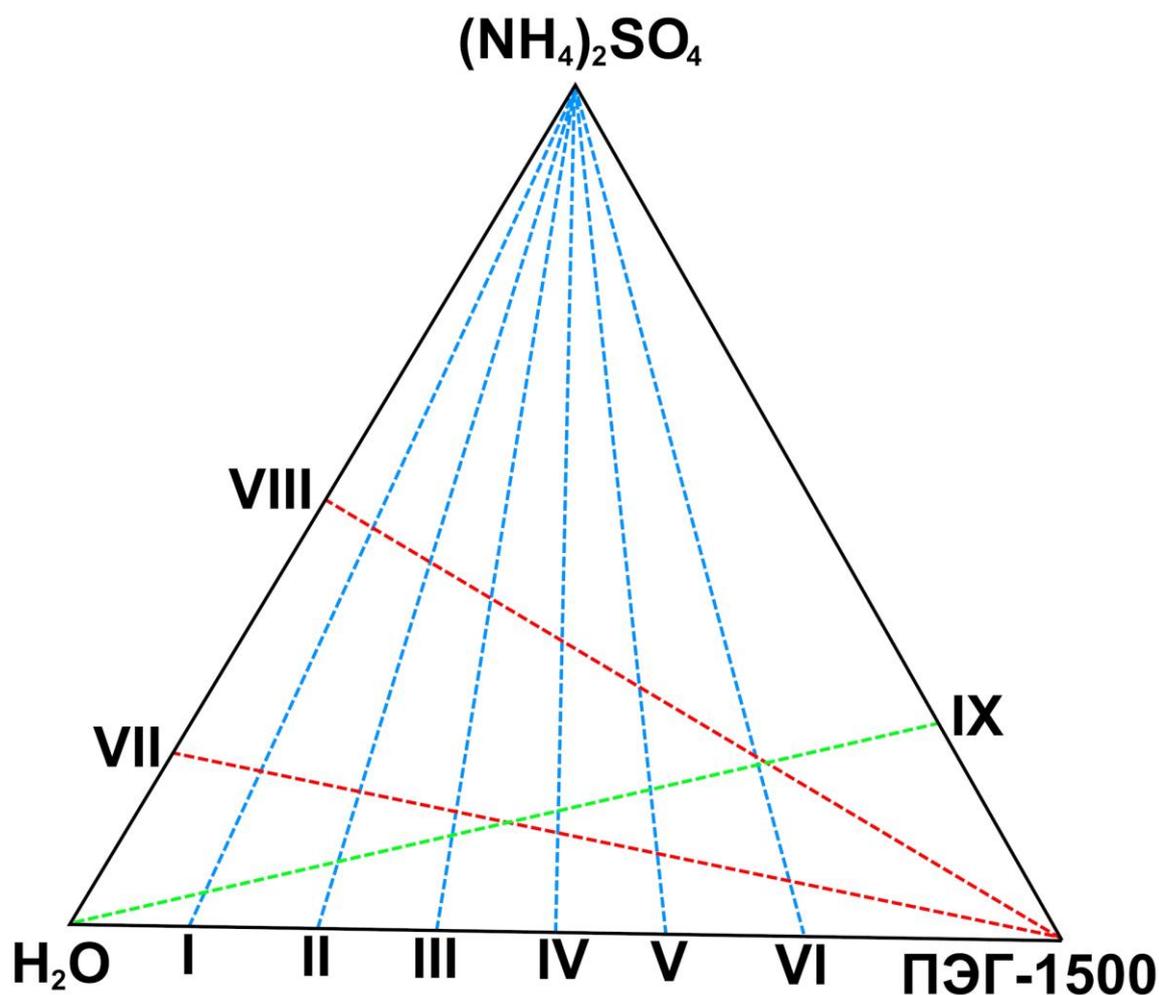


Рисунок 1. Положение сечений I – IX на концентрационном треугольнике тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500

Политермы фазовых состояний системы по этим сечениям изображены на рисунке 2 и 3. Смеси компонентов по сечениям I-VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс ПЭГ-1500 и воды: 12:88 (I); 25:75 (II); 37:63 (III); 49:51 (IV); 60:40 (V); 74:26 (VI). Анализ построенных политерм I-V (рис.2) выявил их аналогию – две плавные кривые разделяют поля гомогенного состояния ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$. Смеси компонентов по сечению VI (рис.2) исследовали в узком температурно-концентрационном интервале для уточнения границы поля насыщенных растворов. Поэтому на политерме этого сечения присутствует только одна кривая, отделяющая поля ℓ и ℓ_1+S .

Смеси компонентов по сечению VII (рис.3) характеризовалось переменным содержанием ПЭГ-1500 и постоянным соотношением масс сульфата аммония и воды (20:80). Политерма указанного сечения состоит из кривой, разделяющей поле расслаивания $\ell_1+\ell_2$ и гомогенного состояния ℓ . Это сечение исследовалось с целью установления границ поля расслаивания.

Политерма VIII (рис.3) представляет собой две кривые, отделяющие поле монотектики I_1+I_2+S , от полей насыщенных растворов I_1+S и I_2+S . Смеси компонентов по этому сечению были исследованы для уточнения боковых сторон монотектического треугольника на треугольнике состава.

Смеси компонентов по сечению IX характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением соли и ПЭГ-1500 (25:75). Политерма данного сечения состоит из кривой, разделяющей поле эвтонического состояния и насыщенных растворов с ПЭГ-1500 (рис. 3). Смеси компонентов по этому сечению исследовали для уточнения границы эвтонического треугольника.

Методом отношения объемов жидких фаз найдены зависимости содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры. Для этого были исследованы смеси четырех дополнительных сечений, характеризующихся переменным содержанием сульфата аммония и постоянным соотношением масс воды и ПЭГ-1500: 84.99:15.01, 84.04:15.96, 82.10:17.90, 85.50:14.50. Зависимость содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических точках от температуры представлена в виде кривых на рисунке 4. Установлено, что с повышением температуры содержание ПЭГ-1500 возрастает, а сульфата аммония уменьшается.

Политермы фазовых состояний и линии критических точек были использованы для построения изотермических фазовых диаграмм при семи температурах (рис. 5 и 6). На изотермах при 10.0, 20.0, 30.0 и 40.0°C существует монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими полями насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и расслоения $\ell_1+\ell_2$ с критической точкой

К. Кроме того, существует второй треугольник эвтонического равновесия ℓ_1+S+S_1 , где твердыми фазами выступают сульфат аммония и ПЭГ-1500. Эвтонический треугольник исчезает выше 42.4°C вследствие плавления ПЭГ, поэтому на изотермах при $50.0, 60.0$ и 70.0°C он уже не отображается.

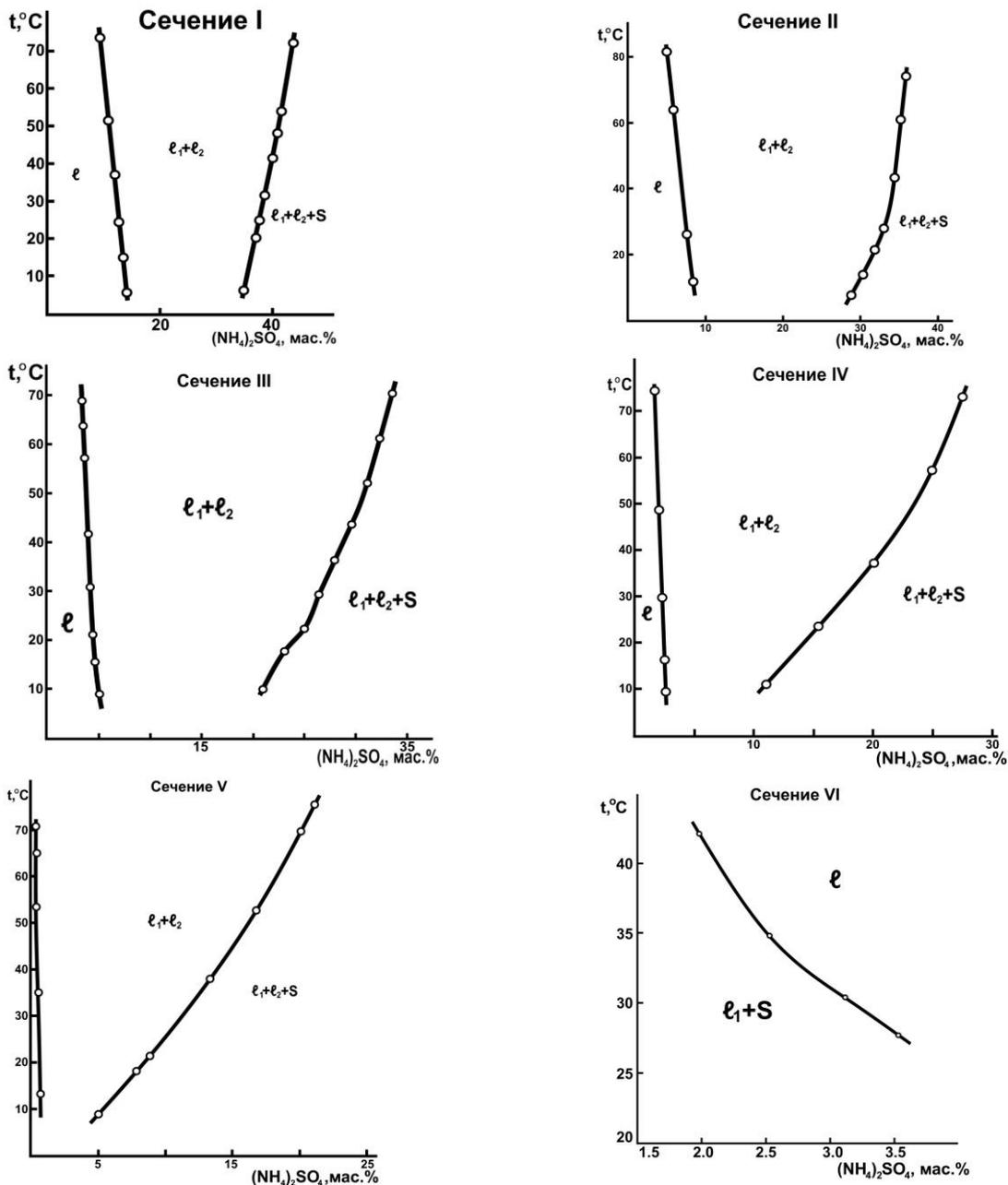


Рисунок 2. Политермы фазового состояния по сечению I–VI концентрационного треугольника тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500

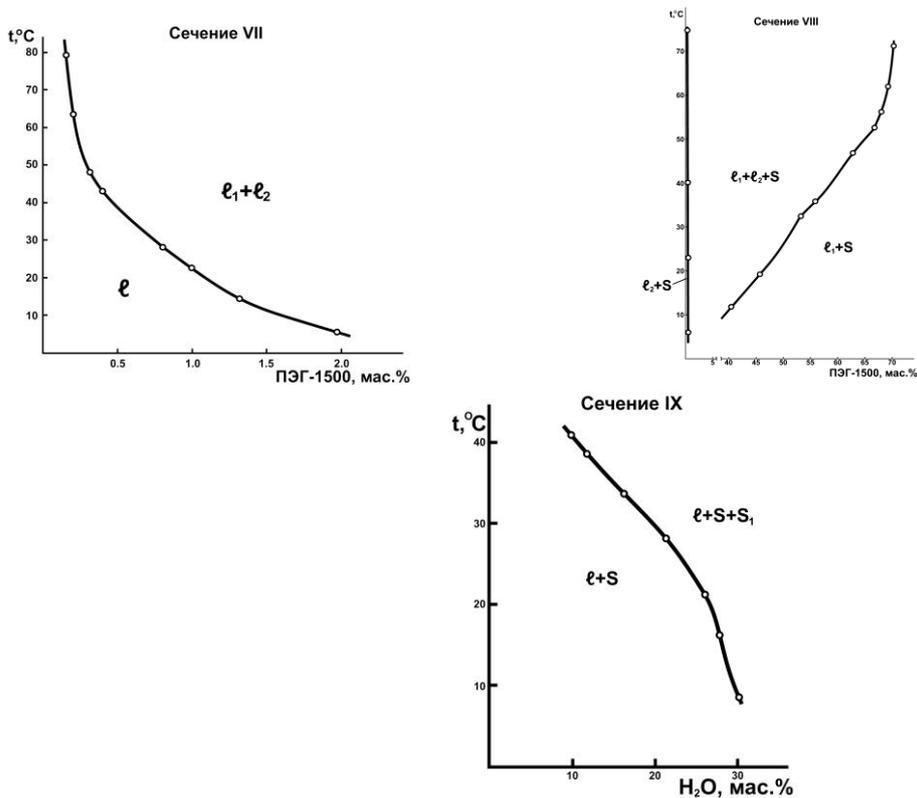


Рисунок 3. Политермы фазового состояния по сечению VII–IX концентрационного треугольника тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500

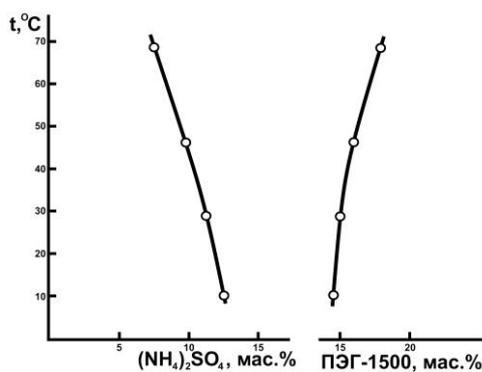


Рисунок 4. Зависимость содержания сульфата аммония и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры

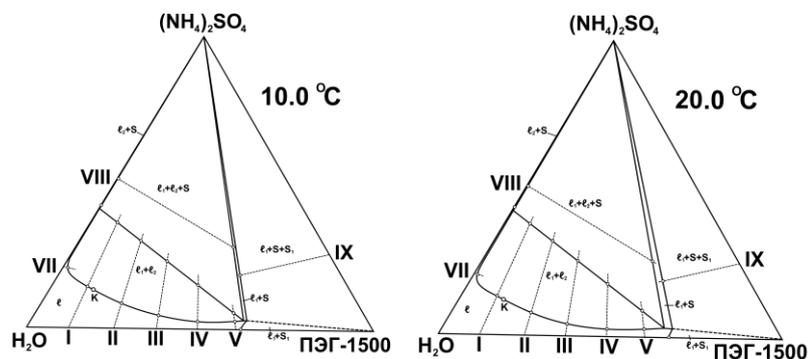


Рисунок 5. Изотермы фазовых состояний тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 при 10.0 и $20.0\text{ }^\circ\text{C}$.

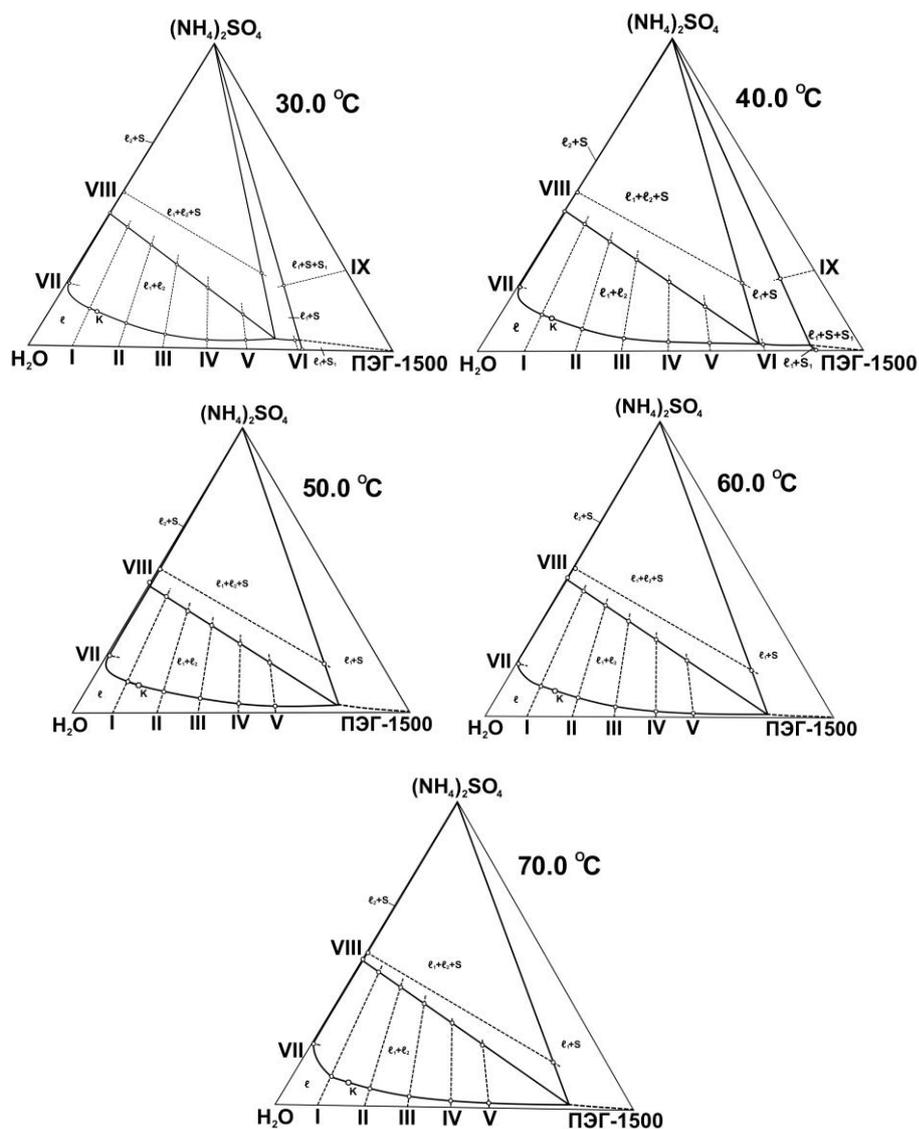


Рисунок 6. Изотермы фазовых состояний тройной системы сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 при 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 и 70.0 °С.

Нами были определены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния при различных температурах. Они являлись важной характеристикой экстракционной системы. Графический метод позволяет их определить, не прибегая к трудоемкому разделению и химическому анализу фаз. Найдено, что содержание ПЭГ в органической фазе значительно увеличивается с повышением температуры, в то время как его содержание в водной фазе остается неизменно малым.

Нами рассчитан коэффициент распределения ПЭГ-1500 Кр как отношение его содержания в органической и водной фазах. Установлено, что выше 30 °С Кр значительно возрастает вследствие усиления высаливающего действия соли (рис. 7).

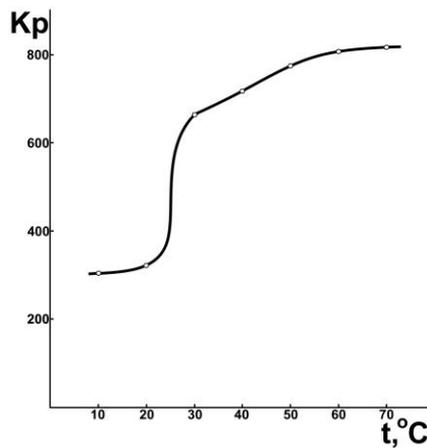


Рисунок 7. Зависимость коэффициента распределения полиэтиленгликоля от температуры в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500.

Также проведено сравнение полученных данных с ранее исследованной в нашей научной группе системой сульфат аммония–вода–изопропиловый спирт. Установлена аналогия фазовых диаграмм при одних и тех же температурах, что, очевидно, можно объяснить схожестью энергий межмолекулярных взаимодействий в этих тройных системах. (рис. 8) Однако коэффициент распределения в системе с ПЭГ выше вследствие его меньшего содержания в водной фазе монотектики, что делает ПЭГ более эффективным экстрагентом (рис. 9).

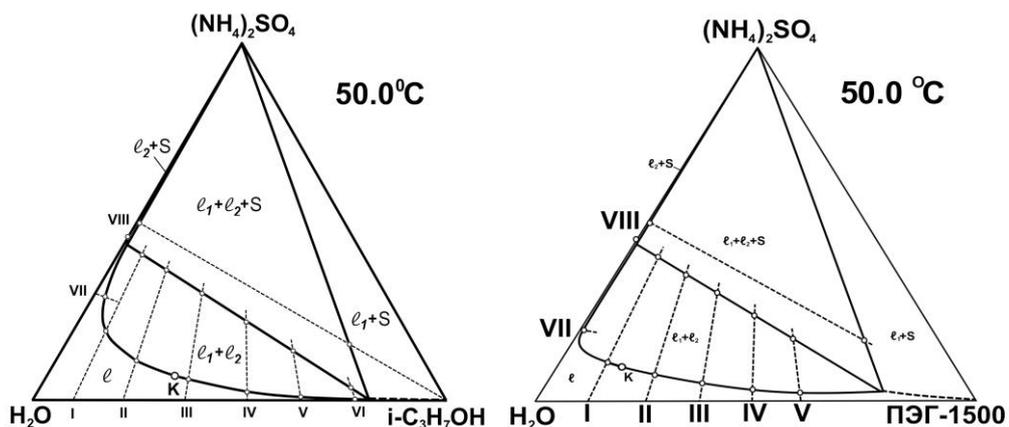
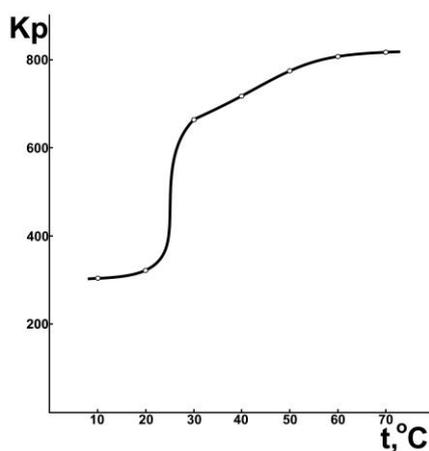
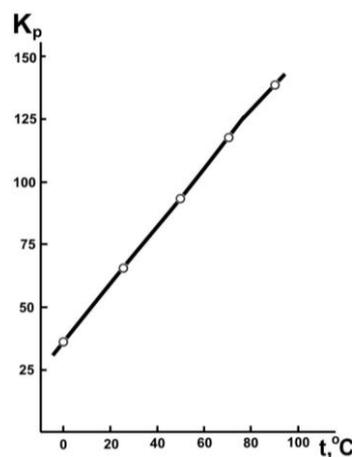


Рисунок 8. Изотермы фазовых состояний тройных систем сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт и сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 при 50.0 °C



а



б

Рисунок 9. Зависимость коэффициента распределения органического компонента (а – ПЭГ-1500, б – изопропилового спирта) между жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 и сульфат аммония – вода – изопропиловый спирт.

В соответствии с четвертой задачей для оценки эффективности применения ПЭГ-1500 в экстрактивной кристаллизации сульфата аммония в изученной системе проведены расчеты выхода соли в зависимости от концентрации введенного ПЭГ и температуры.

Расчет проводили с использованием правила центра тяжести треугольника в разработанном в нашей лаборатории рабочем документе программы Mathcad. Были проанализированы одно-солевые растворы с концентрацией 23-49 мас.% сульфата аммония и в интервале температур 10-70 градусов. Для расчетов нами выбраны три смеси ненасыщенных растворов содержащие 38, 40 и 42 мас.% соли. На основе полученных данных были построены 3D-диаграммы с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA», анализ которых позволил выявить оптимальные условия кристаллизации соли при введении ПЭГ. На данных трехмерных диаграммах оранжевыми и красным цветом указаны области, отвечающие максимальным выходам соли.

Установлено, что для водно-солевого раствора, содержащего 38 мас. % (рис. 10) соли наибольший выход сульфата аммония (96,4%) наблюдается при 30°C и содержании ПЭГ 60 мас.%, а его соотношение в водной и

органической фазе при этой температуре составило 66.5 мас.% % и 0.1 мас. %, соответственно. Для раствора, содержащего 42 мас. % (рис. 11) соли выход составил 92.5% при температуре 20°C и введении 55 мас.% полиэтиленгли коля, а его содержание в водной и органической фазе составило 64,1 % и 0.2 % соответственно.

Таким образом, изученная тройная система может быть использована на эффективная экстракционная системы для гидрофильных молекул, а также продемонстрировала отличные результаты для осаждения кристаллов сульфата аммония даже из ненасыщенных растворов.

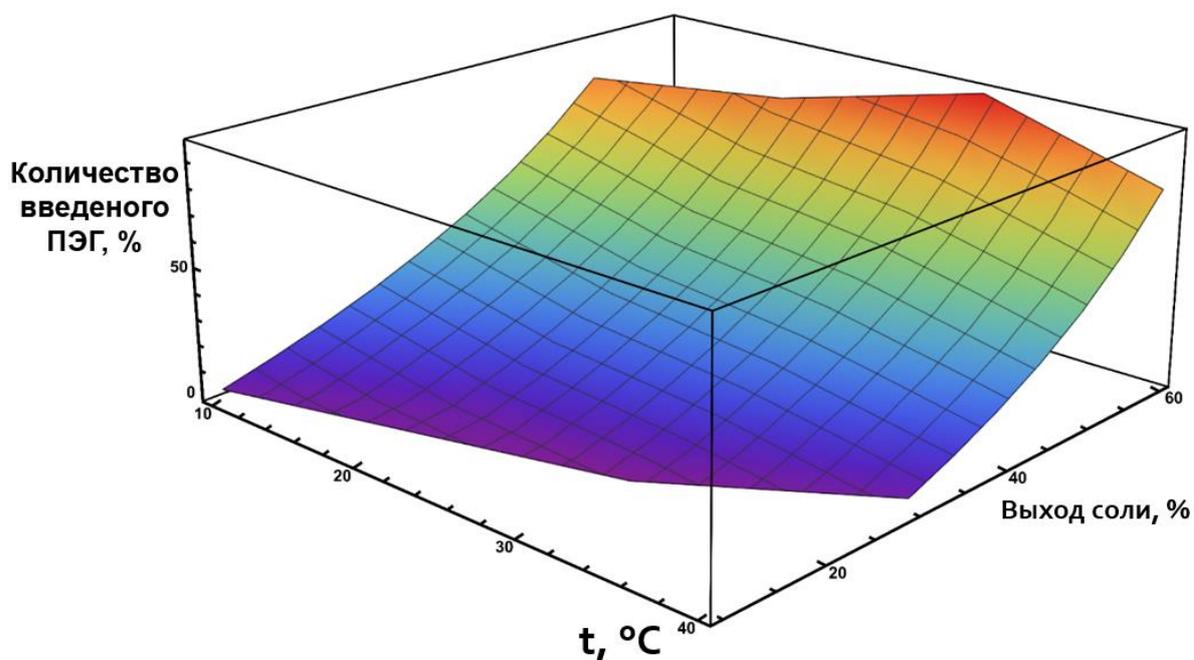


Рисунок 10. Зависимость выхода сульфата аммония (38 мас.% в водно-солевой смеси) от содержания введенного полиэтиленгликоля и температуры.

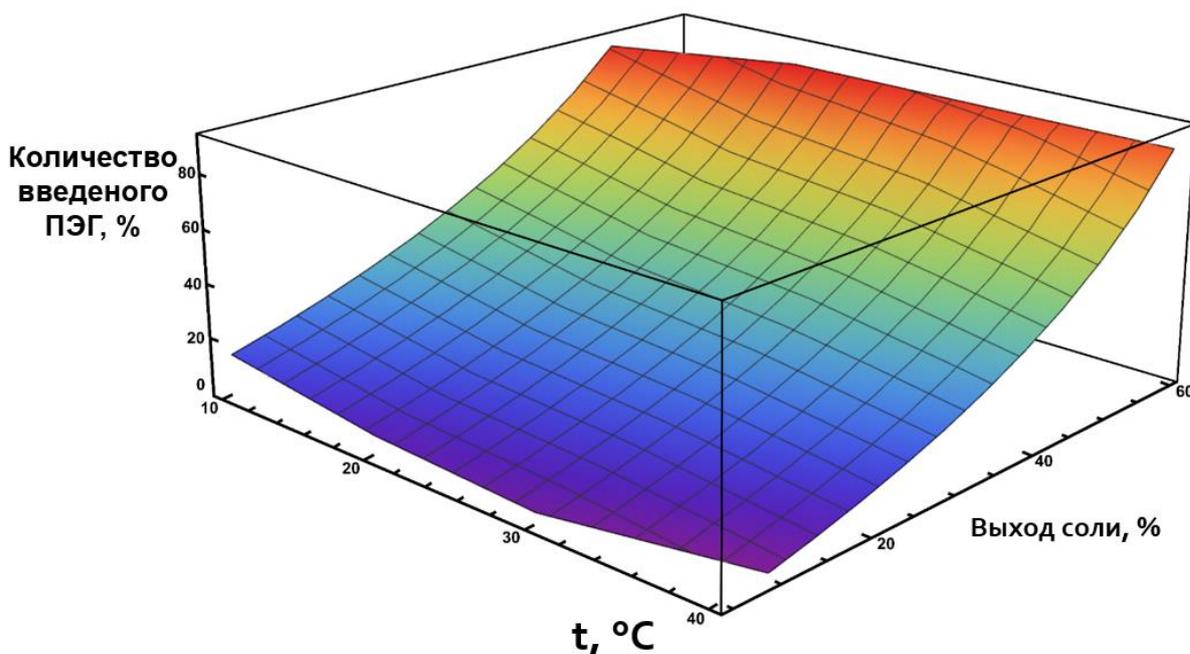


Рисунок 11. Зависимость выхода сульфата аммония (42 мас.% в водно-солевой смеси) от содержания введенного полиэтиленгликоля и температуры.

Заключение:

1. Изучены фазовые равновесия и определена растворимость в смесях компонентов в тройной системе сульфат аммония – вода – ПЭГ-1500 в интервале 10-70°C. Найдены зависимости содержания соли и ПЭГ-1500 от температуры в критических растворах. Установлено, что сульфат аммония оказывает только высаливающее действие на смеси воды и ПЭГ-1500.

2. Построены и проанализированы изотермические фазовые диаграммы диаграммы при 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0 и 70.0 °C. Установлено наличие двух треугольников невариантных состояний, монотектического и эвтонического, при 10.0, 20.0, 30.0 и 40.0°C на треугольнике состава.

3. Проведена оценка высаливания ПЭГ-1500 из его водных растворов сульфатом аммония. Установлено, что ПЭГ-1500 успешно концентрируется в органической фазе (примерно до 80 мас.%) и его концентрация в водной фазе очень незначительна (около 0.1 мас.%).

4. Найдены зависимости выхода соли в зависимости от концентрации введенного амина и температуры. Установлено, что оптимальный выход сульфата аммония (96.4%) наблюдается при 30°C и содержании 60 мас.% ПЭГ-1500, а его соотношение в водной и органической фазе при этой температуре составило 66.5 мас.% и 0.1 мас.%, соответственно.

