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, высаливание амина и экстрактивная
кристаллизация соли в тройной системе
хлорид лития– вода – триэтиламин**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы

направления

04.04.01 «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 2025

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Литий — стратегически важный металл, чьи соединения востребованы в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Однако традиционные методы получения его солей, включая энергоёмкое выпаривание растворов, не удовлетворяют растущий спрос.

Экстрактивная кристаллизация с использованием органических антирастворителей (например, алифатических аминов) предлагает энергоэффективную альтернативу. Этот метод не только снижает растворимость солей, вызывая их осаждение, но и позволяет регенерировать растворитель за счёт фазового расслоения системы.

Фазовые равновесия и растворимость в тройной системе LiCl — вода — триэтиламин (ТЭА) в литературе не исследованы. Отсутствуют данные по оптимальным концентрациям и температурам, обеспечивающим получение кристаллов соли и их очистку. Изучение этих условий в тройных системах необходимо для создания замкнутых технологических циклов, соответствующих принципам «зелёной» химии.

Цель работы. Настоящее исследование посвящено изучению фазовых равновесий в смесях компонентов тройной системы LiCl – вода – ТЭА с целью выяснения возможности ее применения для экстрактивной кристаллизации LiCl и выделения амина из его водных растворов при действии этой соли.

Задачи исследования:

1. Провести политермическое исследование фазовых равновесий в смесях компонентов тройной системы LiCl – вода – ТЭА в широком интервале температур.
2. Определить эффект высаливания ТЭА из водных растворов под действием LiCl при различных температурах.
3. Рассчитать выход моногидрата LiCl при введении в его раствор ТЭА при различных температурах.

4. Оценить возможность очистки LiCl в процессе экстрактивной кристаллизации.

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 применение лития и его соединений, влияние солей лития на растворимость компонентов системы вода – органический растворитель, экстрактивная кристаллизация в тройных системах соль лития – вода – органический растворитель, а также растворимость в двойных системах вода – ТЭА, вода – LiCl, LiCl – ТЭА, входящих в исследуемую тройную систему. Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, методы и методика исследования (визуально-политермический метод, методы исследования экстрактивной кристаллизации и кристаллических фаз), политермическое исследование фазовых равновесий в тройной системе LiCl – вода – ТЭА, оценка возможности очистки LiCl от примесей в процессе экстрактивной кристаллизации. Работа изложена на 54 страницах, содержит 13 иллюстраций и 3 таблицы.

Основное содержание работы

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

Деионизированную воду высокой степени очистки (удельное электрическое сопротивление $18,0 \text{ M}\Omega \times \text{см}$ при 25°C) получали с использованием системы водоочистки «Spectrum OSMOS» [1].

Безводный LiCl получали обезвоживанием коммерческого препарата — моногидрата LiCl, обладающего высокой гигроскопичностью (квалификация «х.ч.», Новосибирский завод редких металлов, Российская Федерация). Перетертый в агатовой ступке препарат соли сначала сушили при температуре 120°C в сушильном шкафу в течение 10 дней до постоянной массы. Отсутствие влаги контролировали гравиметрическим методом. Следы влаги удаляли прокаливанием в течение 3 часов в вакууме при 325°C . Хранили препарат в одиночном эксикаторе над оксидом фосфора в качестве осушителя.

Препарат ТЭА квалификации “ч” (Вектон, Россия) очищали по методике [2]. Сначала его осушали щелочью (KOH) в течение трех дней, затем фильтрат перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $90.0\text{--}91.0^\circ\text{C}$. Содержание основного вещества в образце определяли методом газожидкостной хроматографии (хромато–масс-спектрометр Finnigan, модель Trace DSQ). Растворитель идентифицировали по температуре кипения ($T_{\text{кип.}}=89.4^\circ\text{C}$) и показателю преломления ($n_D^{20}=1.4007$). Физико-химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными [3]. Температуру кипения определяли микрометодом Сиволобова [4] с помощью калиброванного ртутного термометра с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Показатели преломления измеряли на рефрактометре ИРФ–22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Очищенный ТЭА хранили над молекулярными ситами с размером пор $4 \text{ \AA}$.

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в двойных системах и системах соль–бинарный растворитель с расслоением использовали визуально-политермический метод [5], основы которого были заложены Алексеевым [6] и Шредером [7]. 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 20-90°C в качестве теплоносителя применяли дистиллированную воду.

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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

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 полимеры 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 $\pm 0.5-1.0\%$.

Для оценки точности определения составов равновесных жидких фаз монотектического состояния графическим методом проводили анализ на содержание ТЭА с использованием газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС) (хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace GC-DSQ).

Правильность определения выхода кристаллов соли методом экстрактивной кристаллизации, полученного графически, проверяли гравиметрическим анализом. Для этого подготавливали ряд компонентных смесей с твердой фазой и различным содержанием ТЭА, которые выдерживали в термостате при постоянном перемешивании и заданной температуре в течение двух часов. Затем твердую фазу отфильтровывали при той же температуре. Осадки моногидрата LiCl тщательно высушивали и взвешивали. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными не превышало 2%.

Химический состав полученных образцов LiCl определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Для оценки эффективности применения ТЭА в экстрактивной кристаллизации солей в изученной системе проводили расчет массы твердой фазы, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, на основе правила центра тяжести треугольника [9] в разработанном нами рабочем документе программы «Mathcad 15.0».

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 20 до 90°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы LiCl–вода–ТЭА, составы которых изменялись по десяти сечениям концентрационного треугольника.

Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались постоянным соотношением масс воды и ТЭА: 88.00:12.00 (I), 75.00:25.00 (II), 60.00:40.00 (III), 45.00:55.00 (IV), 30.00:70.00 (V), 15.00:85.00 (VI) и переменным содержанием LiCl. Для решения поставленной задачи достаточно было изучить только один фазовый переход в смесях компонентов из монотектики в расслоение.

Для определения положения поля расслаивания, а также сторон монотектического треугольника были дополнительно изучены смеси компонентов по сечениям VII, VIII, IX треугольника состава, которые характеризовались постоянным соотношением масс воды и LiCl: 85.00:15.00 (VII), 70.00:30.00 (VIII), 44.00:56.00 (IX) и переменным содержанием ТЭА. Смеси компонентов по сечению X треугольника состава характеризовались постоянным соотношением масс ТЭА и воды: 70.00:30.00 и переменным содержанием воды.

Политермы фазовых состояний по сечениям I–V подобны друг другу. Каждая из них представляет собой линию, отделяющую поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (соответственно, ℓ_1 и ℓ_2 для обозначения органической и водной фазы) от поля монотектики с кристаллогидратом $\ell_1 + \ell_2 + S_{\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}$.

Линии политерм по сечениям VI–VIII отделяют поля гомогенных растворов ℓ и области расслоения $\ell_1 + \ell_2$ друг от друга и имеют аналогичный внешний вид.

На политермах фазового состояния по сечениям IX и X имеется кривая, отделяющая область насыщенных растворов от области монотектики с кристаллогидратом. Границы полей насыщенных растворов $\ell_1 + S_1$ и перитектического состояния $\ell_1 + S + S_1$ не были исследованы, они обозначены пунктирной линией. Состав твердой фазы на всех сечениях отвечал моногидрату LiCl, что подтверждалось гравиметрическим методом и проверкой ряда ампул со смесями различного состава рентгенофазовым анализом.

Политермические данные позволили построить изотермические фазовые диаграммы, которые прояснили трансформацию системы с изменением температуры. На представленных изотермах при 20.0 и 50.0 и 90.0°C существует монотектический треугольник с примыкающими полями кристаллизации моногидрата и полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$, которое касается стороны двойной системы вода – ТЭА, характеризующейся НКТР при 18.3°C.

На концентрационном треугольнике также присутствует поле перитектического состояния двух твердых фаз (безводной соли и кристаллогидрата) с одной жидкой фазой. К перитектическому треугольнику примыкают два поля кристаллизации безводной соли и её моногидрата. Стоит отметить, что эти поля вырождены, их точные границы количественно не определялись.

Дальнейшее повышение температуры ведет к усилению высаливающего действия LiCl и вследствие этого – к количественным изменениям на фазовых диаграммах: площадь монотектического треугольника уменьшается, а поля расслоения – увеличивается.

Для выявления эффекта высаливания ТЭА под действием соли рассчитан коэффициент распределения ТЭА как отношение его содержания в

жидких фазах монотектики. Установлено, что с повышением температуры K_p возрастает, что доказывает роль LiCl как эффективного высаливателя этого антирастворителя. Большое содержание амина в органической фазе положительно для проведения процесса экстрактивной кристаллизации и регенерации амина.

Для оценки эффективности применения ТЭА в экстрактивной кристаллизации в тройной системе LiCl – вода – ТЭА нами проведен расчет масс фаз соли с использованием разработанного в нашей лаборатории рабочего документа программы «MathCAD».

Исходя из расчетных данных по выходу соли, можно заметить, что в исследуемом температурном интервале, отвечающем условию существования моногидрата LiCl , выход кристаллов небольшой, что можно объяснить особым положением монотектического треугольника на концентрационном треугольнике.

Полученные данные по выходу кристаллов из насыщенного раствора LiCl визуализировались с помощью программы Wolfram Mathematica 14.1. Была построена 3D-поверхность, описывающая зависимость выхода $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ от содержания вводимого ТЭА и температуры. На основании полученных результатов сделан вывод, что наилучший выход кристаллов соли (39.6%) наблюдался при 20°C при введении 70 мас.% ТЭА.

Для оценки степени очистки полученных кристаллов моногидрата $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ был проведен рентгенофлуоресцентный анализ образцов исходной твердой фазы и полученной из насыщенного раствора методом экстрактивной кристаллизации. Из результатов рентгенофлуоресцентного анализа наблюдается, что элементный состав примесей в хлориде лития до и после экстрактивной кристаллизации отличается. Установлено, что в образце соли, полученном после проведения экстрактивной кристаллизации, значительно снизилось содержание соединений брома и иода, от которых затруднительно очистить кристаллы традиционными способами. Образец в

меньшей степени очистился от примеси соединений натрия, кальция, железа и серы.

Таким образом, в процессе экстрактивной кристаллизации удалось значительно снизить содержание ряда примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы LiCl – вода – ТЭА в интервале от 20.0 до 90.0 С.
2. Определена зависимость коэффициента распределения ТЭА между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Установлено, что LiCl эффективно высаливает ТЭА из водных растворов.
3. Произведен расчет выхода соли моногидрата LiCl в зависимости от содержания ТЭА и температуры. Установлено, что при концентрации LiCl ниже 46 мас.% осаждение кристаллов не происходит, а при увеличении содержания ТЭА в водно-солевом растворе выход кристаллов сначала возрастает, достигая максимума при 60–70 мас.% ТЭА, а затем снижается. Также показано, что уменьшение температуры способствует увеличению выхода кристаллов.
4. Проведена оценка возможности очистки соли от примесей в процессе экстрактивной кристаллизации. В результате процесса экстрактивной кристаллизации уменьшилось количество примесных элементов (брома, иода).

Список используемых источников

1. Cherkasov, D. G.; Danilina, V. V.; Il'in, K. K. Solubility, Phase Equilibria, and Critical Phenomena in the Ternary KBr + H₂O + C₅H₅N System from T = 283.15 to 363.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2022, 67, 428–435. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00753>
2. Лабораторная техника органической химии: Пер. с чеш. / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир. 1966. 751 с.
3. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия. 1988-1998. — Т. 1-5.
4. Агрономов А. Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 375с.
5. 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.
6. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т.4, № 10. - С.83-114.
7. 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.
8. Фрэнсис А. Равновесие жидкость–жидкость: Пер. с англ. / Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия. 1969. 239 с.
9. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. Физическая химия / М.: Высшая школа, 1982. 687 с.