

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

**Влияние карбоната лития на растворимость и фазовое поведение
двойных систем вода – диизопропиламин и вода – триэтиламин**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Зубарева Кирилла Евгеньевича

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., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Высаливание водных растворов твердых и жидких органических веществ под действие неорганических веществ, приводящее к расслаиванию смесей компонентов на две жидкие фазы широко используется в химической технологии уже на протяжении более ста лет. Этот метод хорошо себя зарекомендовал как для выделения из водных растворов хорошо растворимых жидких веществ различных классов (некоторых спиртов, органических кислот, алифатических аминов), так и обладающих ограниченной растворимостью. Кроме того, высаливание используется для создания двухжидкофазных экстракционных систем, включающих высокорастворимые органические вещества, для оптимизации условий проведения дистилляционных и экстракционных процессов. Исследования позволяют установить температуру начала расслаивания в системе, определить эффекты всаливания или высаливания малополярных веществ, выявить фазовое поведение гетерогенной расслаивающейся системы по мере увеличения концентрации соли и изменения температуры, установить количественные характеристики экстракционных процессов.

Анализ полученных изо- и политермических данных может дать информацию для оценки эффективности применения органического растворителя в процессах экстракции, а также выяснить, каково действие соли на водно-органическую смесь при различных температурах.

Цель работы: выявление влияния карбоната лития на растворимость и фазовое поведение двойных систем вода – диизопропиламин и вода – триэтиламин при анализе политермических сечений и изотермических фазовых диаграмм тройных систем карбонат лития – вода – диизопропиламин (триэтиламин) в широком интервале температур. Кроме того, предполагается оценить возможность очистки карбоната лития от примесей в ходе экстрактивной кристаллизации в изучаемых тройных системах.

Задачи исследования:

1. провести изотермическое исследование растворимости карбоната лития в водно-аминных растворах при различных температурах
2. провести политермические исследования в смесях компонентов тройных систем соль – вода – амин по ряду сечений концентрационного треугольника;
3. построить изотермические фазовые диаграммы при различных температурах и проанализировать их;
4. оценить возможность снижения содержания примесей в исходном препарате карбоната лития после проведения 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 были рассмотрены физико-химические свойства, промышленные способы получения и применение карбоната лития, характеристика бинарных систем, входящих в изученные тройные системы. Во второй главе: характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация, методы исследования, изотермическое изучение растворимости карбоната лития в воде и водно-аминных смесях, политермическое исследование фазовых равновесий в изученных тройных системах, экстрактивная кристаллизация карбоната лития в тройных системах соль – вода – амин. Работа изложена на 54 страницах, содержит 19 иллюстраций и 11 таблиц.

Основное содержание работы

Объекты исследования. Используемые в работе вещества подвергали тщательной очистке и идентификации. В работе использовались четыре вещества: карбонат лития, вода, диизопропиламин и триэтиламин.

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

Препарат триэтиламина квалификации “ч” (Вектон, Россия) очищали по методике. 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 90.0-91.0°C. 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 [1]. Показатели преломления измеряли на рефрактометре ИРФ–22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Препарат диизопропиламина (ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) дополнительной очистке не подвергался, ввиду того что, их физико – химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными.

Карбонат лития «х.ч.» (Новосибирский завод редких металлов, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) сушили на воздухе при 120°C, затем в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы.

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий тройных систем использовали визуально-политермический метод [2], основы которого были заложены Алексеевым [3] и Шредером [4].

Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов.

К преимуществам метода относятся:

1. высокая точность определения температуры фазового перехода;

2. возможность его применения к системам из веществ, для которых аналитический метод является сложным или вообще не разработан;
3. возможность использования небольших количеств исследуемых веществ;
4. определение растворимости при температурах выше температур кипения индивидуальных веществ.

Недостатками метода являются:

1. метод непригоден для определения составов равновесных фаз;
2. метод неприменим для исследования непрозрачных или сильно окрашенных веществ;
3. возможны субъективные ошибки, вносимые экспериментатором при визуальном наблюдении.

Не смотря на указанные недостатки визуально-политермический метод, благодаря его информативности, широко применяется.

Методика эксперимента была следующей. Смеси трех компонентов готовили взвешиванием на электронных аналитических весах «Невские весы» ВСЛ – 60/0.1 А с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г в стандартных ампулах ПВШ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл. Эти смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранным сечениям концентрационного треугольника тройной системы. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. В качестве теплоносителя применяли воду. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания и охлаждения каждой смеси при периодическом встряхивании ампулы, отмечая визуально образование или исчезновение жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений, которые характеризовались погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Признаком

установления равновесия в двухфазных жидких смесях была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода при подходе к ней как со стороны более низких, так и более высоких температур.

По результатам исследований для каждого сечения строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента 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 точек фазовых переходов составила $\pm 0.5-1.0\%$.

Отметим, что избыточное давление паров растворителей, создающееся в запаянных ампулах при исследовании смесей компонентов визуально-политермическим методом, не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на равновесия конденсированных фаз [5].

Составы смесей, отвечающие критическим точкам критической ноды KS монотектического состояния определяли подбором смесей компонентов, в которых две жидкие фазы (ℓ_1 и ℓ_2) образовывали критическую фазу (обозначена буквой K) и имели равные объемы вблизи ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) температуры фазового перехода, находясь в равновесии с твердой фазой S. Состав критического раствора K 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%.

Методом изотермического насыщения изучена растворимость карбоната лития в водно-аминных растворах. В насыщенные водные растворы карбоната лития вводили диизопропиламин и триэтиламин. Растворимость карбоната лития в водно-аминных растворах снижается с увеличением концентрации амина

Визуально-политермическим методом были изучены фазовые равновесия в смесях двух тройных систем, составы которых изменялись по пяти сечениям треугольника состава системы карбонат лития – вода – диизопропиламин (система 1) и по четырем сечениям для тройной системы карбонат лития – вода – триэтиламин (система 2) в интервале 10-60°C.

Смеси компонентов сечений I–IV (система 1) и I–III (система 2) характеризовались переменным содержанием карбоната лития и постоянным соотношением масс амина и воды.

Политермы фазовых состояний всех сечений аналогичны и состоят из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell + S$, расслоение $\ell_1 + \ell_2$ и монотектика $\ell_1 + \ell_2 + S$.

Смеси компонентов по сечению V (система 1) и IV (система 2) характеризовалась переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс карбоната лития и воды.

На политерме по сечению V (система 1) две плавные кривые, соединяющиеся в точке KS, отделяют поля насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$ от поля монотектики $\ell_1 + \ell_2 + S$.

При введении карбоната лития в двойную систему вода – триэтиламин, происходит понижение НКТР с 18.3°C до 14.0°C. При этом данная температура не является минимальной температурой, при которой существует расслаивание в тройной системе карбонат лития – вода – триэтиламин. В области, богатой амином, можно предположить, существует еще один компонент – дигидрат триэтиламина, который так же влияет на растворимость двойной системы вода – триэтиламин.

На основе полученных политермических данных построены изотермические фазовые диаграммы при шести температурах для тройной системы карбонат лития – вода - диизопропиламин. При температуре 15.0 и 20.0°C изотермы характеризуются наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$. При 22.4°C на линии растворимости появляется критическая точка K, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза K находится в равновесии с твердой фазой S (Li_2CO_3), возникает критическая нода KS монотектического равновесия. С повышением температуры, критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и небольшим полем расслоения $\ell_1+\ell_2$. С дальнейшим повышением температуры размеры поля расслоения увеличиваются, и оно касается стороны двойной системы вода – диизопропиламин треугольника состава при 27.3 °C в точке, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы. Поля насыщенных растворов уменьшаются с ростом температуры. При более высоких температурах изотермическая фазовая диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гетерогенных смесей воды и диизопропиламина.

Изотермические фазовые диаграммы позволили оценить высаливающее действие карбоната лития. Количественной характеристикой эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов является коэффициент распределения, который рассчитывается как отношение его концентрации в органической и водной фазах монотектики при различных температурах. С увеличением температуры коэффициент распределения в тройной системе увеличивается. Это указывает на усиление эффекта высаливания данной солью. С увеличением температуры ослабевают взаимодействия компонентов в двойной системе вода –

диизопропиламин за счет разрушения водородных связей. Этот фактор приводит к увеличению эффекта высаливания.

Для оценки возможного изменения содержания примесей в исходном препарате карбоната лития после проведения экстрактивной кристаллизации был проведен рентгенофлуоресцентный анализ осажденного и высушенного препарата, полученного введением триэтиламина при 25°C в насыщенный раствор этой соли. Элементный состав примесей в карбонате лития до и после экстрактивной кристаллизации отличается. Главные изменения коснулись марганца, хрома и прометия, примеси которых не обнаружены после проведения экстрактивной кристаллизации. Содержание Cu и Ni сократилось более чем в два раза, уступая в этом только Al и S, снизить содержания которых удалось почти в 10 раз. В результате экстрактивной кристаллизации удалось значительно снизить содержание ряда примесей, а некоторые – полностью удалить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена растворимость карбоната лития в водно – аминных растворах. Растворимость соли при введении амина значительно снижается, таким образом, извлекать карбонат лития из водных растворов можно эффективно при действии органических растворителей – аминов.
2. Визуально–политермическим методом исследованы фазовые равновесия в смесях компонентов по ряду сечений треугольника состава тройных систем карбонат лития – вода – триэтиламин (диизопропиламин) в интервале от 10.0 до 60.0°C. На политермах осуществляются следующие фазовые состояния: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell + S$ (S – карбонат лития), расслоение $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза) и монотектика $\ell_1 + \ell_2 + S$.
3. Определена температура образования критической ноды монотектического состояния. Установлено, что карбонат лития оказывает высаливающее действие даже при его небольших концентрациях в водно – аминных смесях.
4. Построены изотермы фазовых состояний тройной системы карбонат лития – вода – диизопропиламин при шести температурах, которые позволили проследить за топологической трансформацией фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.
5. Проведена оценка возможности очистки карбоната лития в процессе экстрактивной кристаллизации под действием триэтиламина с использованием рентгенофлуоресцентного анализа.

Список использованных источников

1. Химическая энциклопедия / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1988-1998. - Т. 1-5.
2. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. - 504 с.
3. Алексеев, В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей / В.Ф. Алексеев // Горн. журн. - 1879. - Т.4, № 10. - С.83-114.
4. 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.
5. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль — два растворителя с всаливанием — высаливанием / К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2020. — 212 с.