

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
сульфат аммония – вода – дипропиламин**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Шепс Юлии Александровны

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

Д. Г. Черкасов

подпись

Зав. кафедрой
д.х.н., профессор

И.Ю. Горячева

подпись

Саратов 2024

ВВЕДЕНИЕ

Один из современных способов получения важных промышленных солей - экстрактивная кристаллизация. В этом процессе в водные растворы солей добавляется органический растворитель, который называется антирастворителем. Это приводит к уменьшению растворимости соли, и часть её выпадает в осадок. Среди антирастворителей наиболее перспективными являются алифатические амины. Алифатические амины используются в различных отраслях благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и способности к реакциям. Они находят применение в фармацевтической промышленности, процессах экстракции, разделении и растворении соединений различных классов, а также в экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов.

Цель работы. Выявление возможности применения изучаемой тройной системы для экстрактивной кристаллизации соли и выделения амина из его водных растворов под действием этой соли.

Задачи:

1. Изучить фазовые равновесия в смесях компонентов в изучаемой тройной системе в интервале 10-60 °С.
2. Выявить оптимальные условия кристаллизации, найти зависимость выхода соли в зависимости от концентрации введенного амина и температуры.

Объекты исследования. В работе использовались три вещества: вода, соль и амин. Воду получали на бидистилляторе DEM-20 "MERA-POLNA", соль классификации «ч.д.а.» тонко растирали в агатовой ступке и сушили в вакууме над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы, препарат амина ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества ≥ 99.0 %.

Объем и структура работы

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения, правил техники безопасности, списка литературы и приложения. Работа изложена на 46 страницах, содержит 20 иллюстраций и 1 таблицу.

Основное содержание работы

Нами визуально-политермическим методом в интервале температур от 10 до 60°C изучены фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы соль – вода – амин, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника. На рисунке 1. представлено положение сечений на треугольнике состава изученной тройной системы соль – вода – амин.

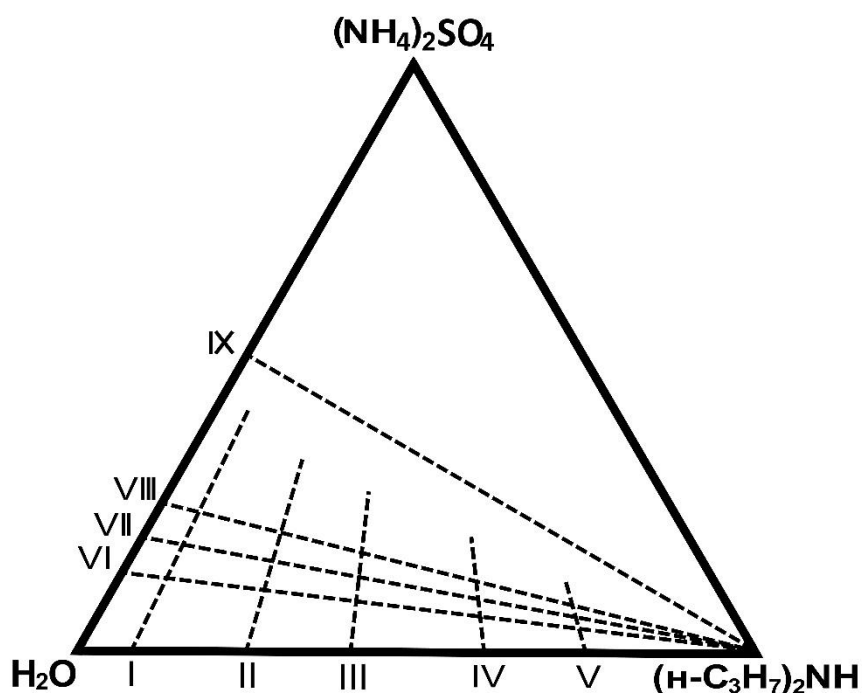


Рисунок 1. Положение сечений двух типов на треугольнике состава изученной тройной системы соль – вода – амин.

Используя политермические данные, при шести температурах были построены изотермы фазовых состояний, которые являются аналогичными друг другу.

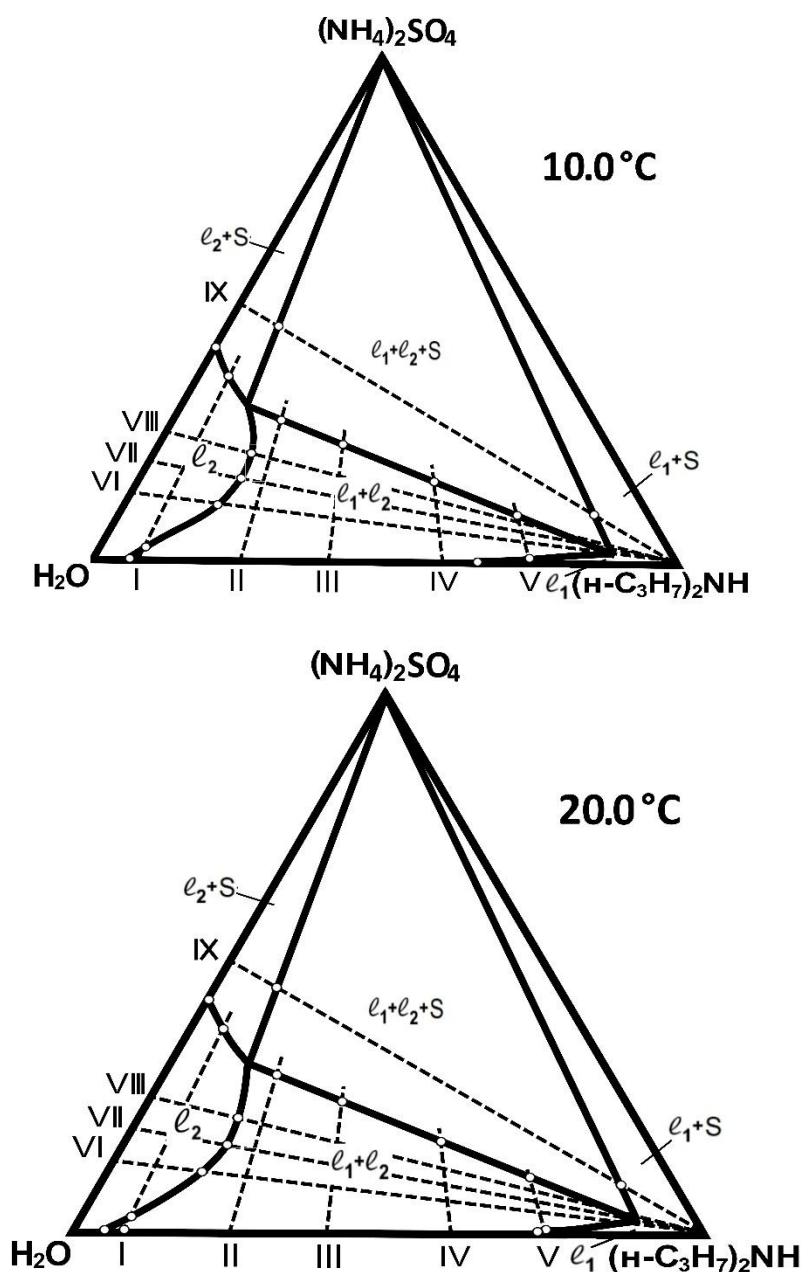


Рисунок 2. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) изученной тройной системы соль – вода – амин при 10.0 и 20.0°C

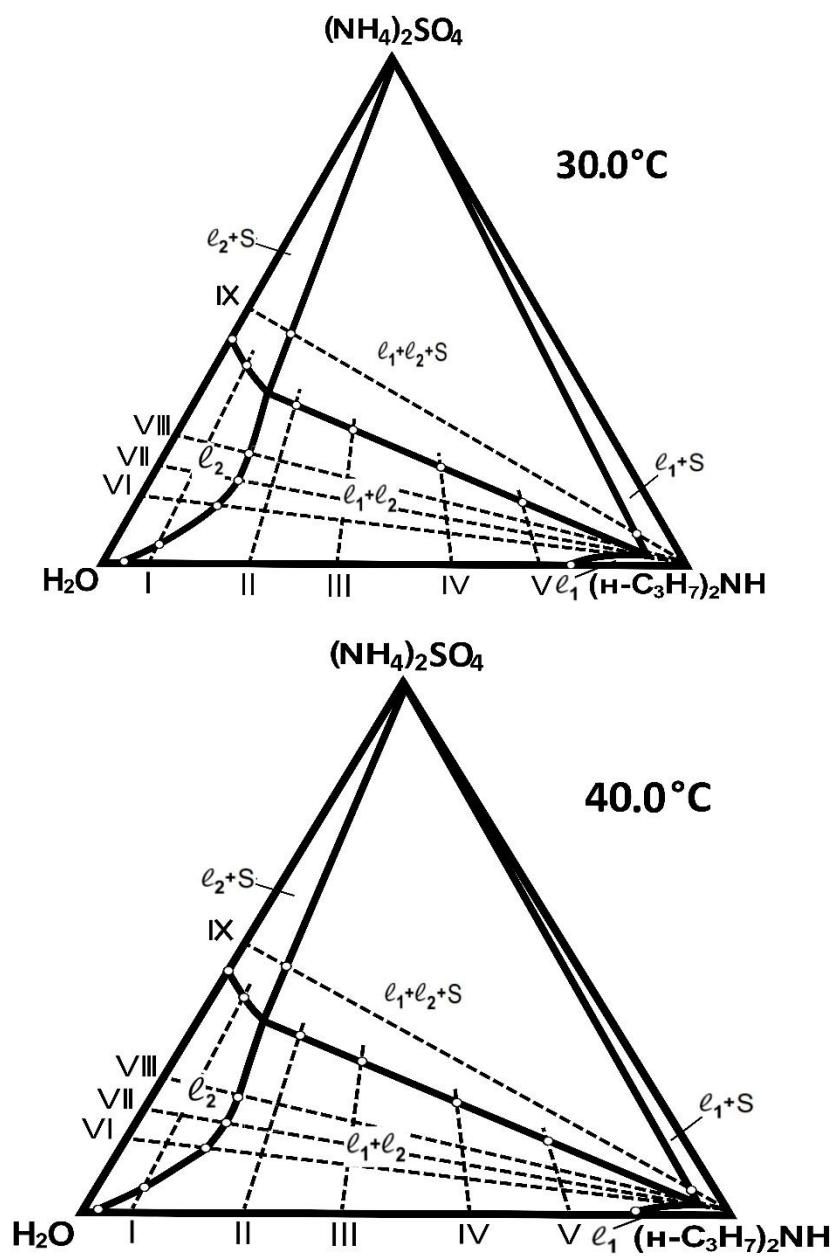


Рисунок 3. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) изученной тройной системы соль – вода – амин при 30.0 и 40.0°C

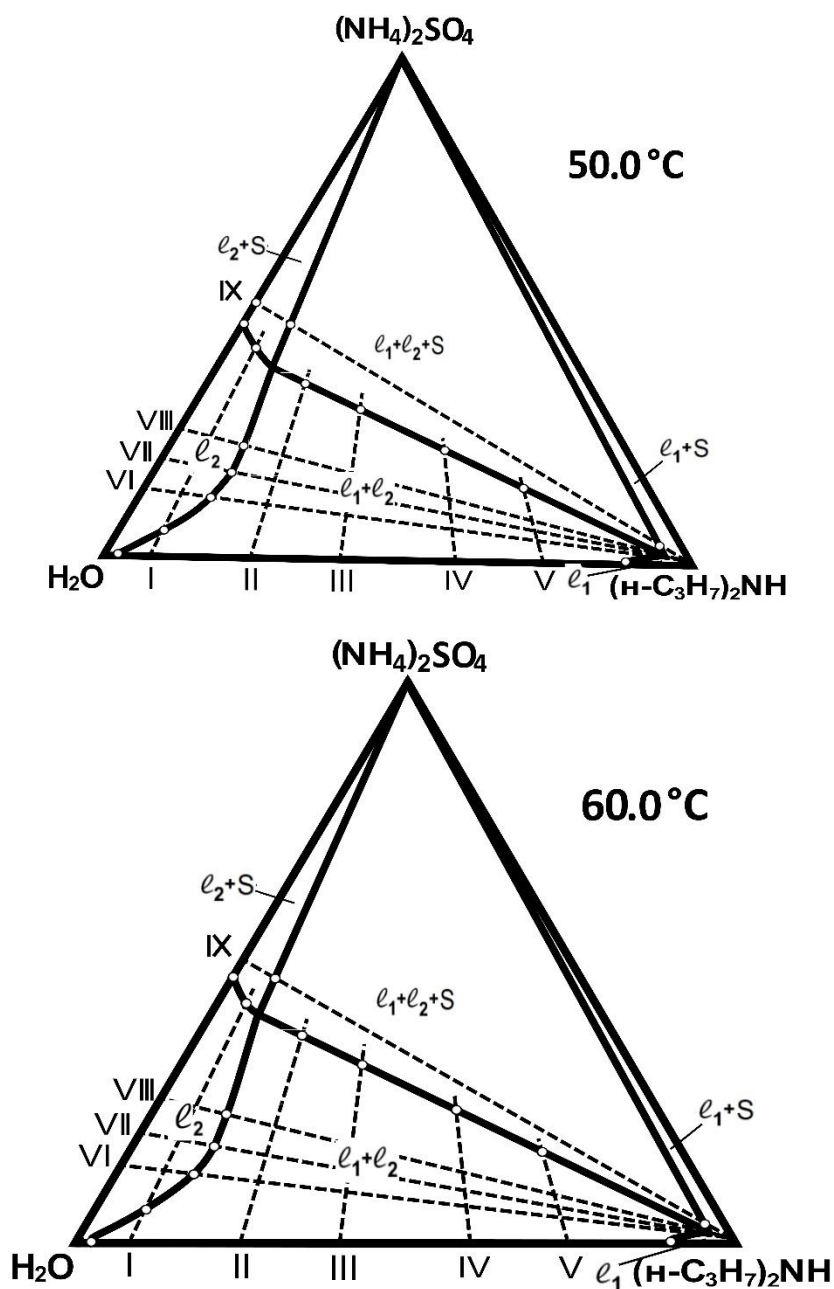


Рисунок 4. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) изученной тройной системы соль – вода – амин при 50.0 и 60.0°C

Нами было выявлено, что в данном температурном интервале в области небольших концентраций амина соль оказывает значительное всаливающее действие на водно-аминные смеси. Введение соли в двойные гетерогенные смеси приводит к их гомогенизации и появлению на диаграммах больших полей l_2 и l_2+S . Подобный эффект всаливания изучаемой нами солью гетерогенных водно-

органических смесей был обнаружен впервые и его нельзя объяснить в рамках классических теорий всаливания-высаливания.

Можно предположить, что он возникает вследствие гидролиза соли, протонирования амина с образованием хорошо растворимой соли дипропиламмония. В области высоких содержаний амина наблюдается только высаливающий эффект соли из-за малого содержания воды в смесях.

При 10, 20, 30, 40, 50, 60°C графически нами были определены составы жидких фаз монотектического состояния. Количественной характеристикой эффекта высаливания органического растворителя из водных растворов является коэффициент распределения, который рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при различных температурах. На рисунке 3. представлена зависимость коэффициента распределения амина от температуры в изучаемой нами системе.

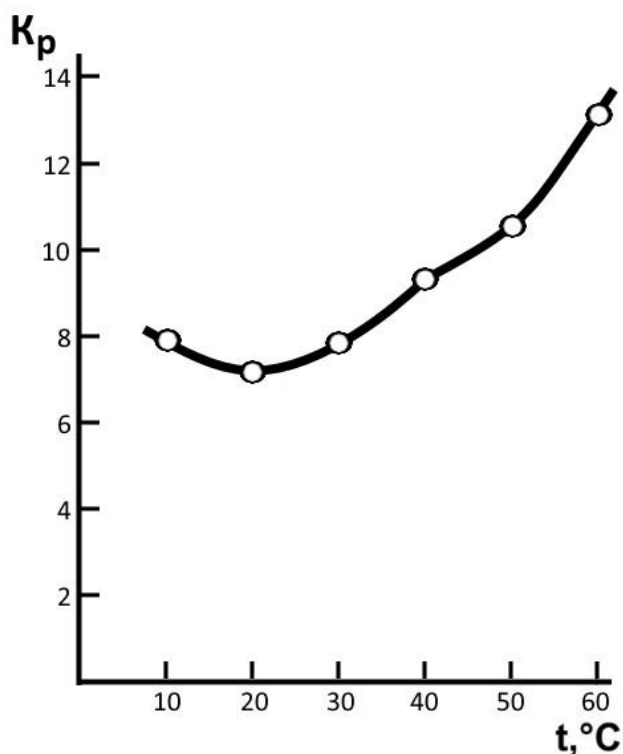


Рисунок 3. Зависимость коэффициента распределения амина от температуры в изученной тройной системе соль – вода – амин

Органическая фаза значительно обогащена амином (89-96 мас.%). Содержание амина в водной фазе относительно велико и достигает при 20°C максимальной величины 12.6 мас.% из-за эффекта его всаливания.

Для того, чтобы оценить эффективность применения амина в экстрактивной кристаллизации соли в изученной системе проведены расчеты выхода соли в зависимости от концентрации введенного амина и температуры.

Таблица 1. – Зависимость выхода соли от содержания введенного амина и температуры

t, °C	Выход кристаллов соли (в %) в зависимости от концентрации амина (мас.%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Сечение 33 мас.% (NH ₄) ₂ SO ₄ + 67 мас.% H ₂ O									
10	-	-	0.6	3.0	8.0	15.5	28.1	53.2	-
20	-	-	-	-	0.2	6.5	17.0	38.0	-
30	-	-	-	-	-	-	3.3	12.0	57.8
40	-	-	-	-	-	-	-	4.8	31.2
50	-	-	-	-	-	-	-	-	16.7
Сечение 37 мас.% (NH ₄) ₂ SO ₄ + 63 мас.% H ₂ O									
10	-	13.5	15.9	19.2	23.6	30.4	41.6	64.0	-
20	-	8.6	10.6	13.3	17.0	22.6	32.0	50.7	-
30	-	-	-	0.9	3.6	7.7	14.5	28.1	69.0
40	-	-	-	-	-	2.4	2.9	13.6	45.7
50	-	-	-	-	-	-	-	3.6	33.4
Сечение 41 мас.% (NH ₄) ₂ SO ₄ + 59 мас.% H ₂ O									
10	-	27.1	29.3	32.2	36.2	42.3	52.4	72.6	-
20	-	22.9	24.7	27.1	30.5	35.6	44.0	60.9	-
30	-	13.5	14.8	16.5	19.0	22.7	28.8	41.1	-
40	-	6.7	7.8	9.1	11.1	14.0	18.8	28.5	57.4
50	-	0.3	0.6	1.9	3.7	6.4	10.9	19.9	46.8

На основе полученных данных были построены 3D-диаграммы с использованием программы «WOLFRAM MATHEMATICA», анализ которых позволил выявить оптимальные условия кристаллизации соли при введении амина. На данных трехмерных диаграммах оранжевыми и красным цветом указаны области, отвечающие максимальным выходам соли (рис. 4 и 5).

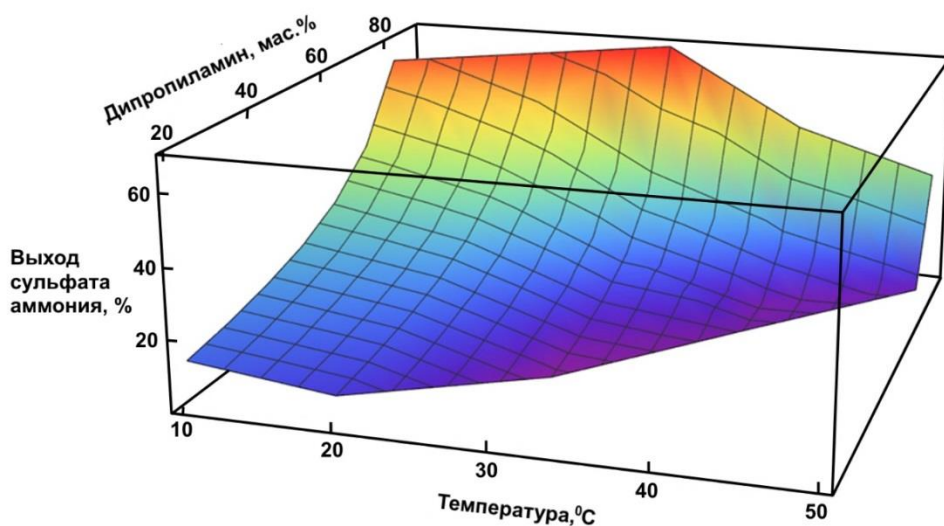


Рисунок 4. Зависимость выхода соли (37%) от содержания введенного амина и температуры

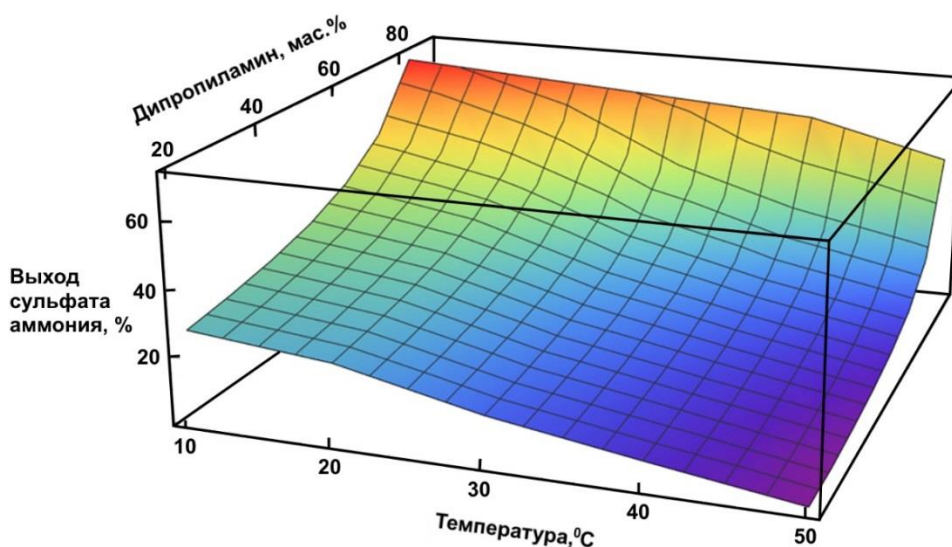


Рисунок 5. Зависимость выхода соли (41%) от содержания введенного амина и температуры

Установлено, что для водно-солевого раствора, содержащего 37 мас. % соли наибольший выход данной соли (69%) наблюдается при 30°C. Для раствора, содержащего 41 мас. % соли несколько лучший выход (72%) наблюдается при более низкой температуре (10°C) и введении 80 мас.% амина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены фазовые равновесия в смесях компонентов в тройной системе соль – вода – амин в интервале 10-60 °С по трем сечениям концентрационного треугольника. Установлено, что в смеси компонентов осуществляются следующие фазовые состояния: монотектика, расслаивание, насыщенные и гомогенные растворы.

2. При шести температурах были построены треугольники монотектического состояния на треугольнике состава. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния, рассчитаны коэффициенты распределения амина между этими фазами при шести температурах.

3. Установлено, что соль оказывает как всаливающее, так и высаливающее действие на смеси воды и амина.

4. Проведена оценка высаливания амина из его водных растворов изучаемой солью. Установлено, что амин успешно концентрируется в органической фазе, однако его концентрация в водной фазе все же остается высокой.

5. Найдена зависимость выхода соли в зависимости от концентрации введенного амина и температуры.