

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

На правах рукописи

ДАНИЛИНА Вероника Владимировна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ЭФФЕКТЫ ВСАЛИВАНИЯ –
ВЫСАЛИВАНИЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ В
ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ – ВОДА – АМИН**

Специальность 1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Черкасов Д.Г.

Саратов – 2023

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Института химии
ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕНИЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ – ВОДА – АНТИРАСТВОРИТЕЛЬ.....	12
1.1. Экстрактивная кристаллизация как метод получения веществ из растворов.....	12
1.2. Экстрактивная кристаллизация солей из водных растворов под действием алифатических аминов.....	20
1.3. Фазовые равновесия, явление высаливания и растворимость в тройных системах соль – вода – амин, схемы топологической трансформации их фазовых диаграмм.....	23
1.4. Подбор двойных и тройных систем для экспериментального исследования.....	30
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	33
2.1. Характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация ...	33
2.2. Методы исследования фазовых равновесий и определения составов равновесных фаз.....	36
2.2.1. Визуально-политермический метод.....	36
2.2.2. Изотермический метод сечений.....	39
2.2.3. Анализ составов и идентификация жидких фаз.....	41
2.3. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости.....	42
2.4. Методы исследования экстрактивной кристаллизации и кристаллических фаз.....	43
2.4.1. Рентгенофазовый анализ.....	45
2.4.2. Дифференциальный термический анализ.....	46
2.4.3. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	46
2.4.4. Микроскопия.....	46
2.4.5. Лазерная дифракция.....	46
2.5. Общие замечания и условные обозначения фаз.....	47
ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ СОЛЬ – ВОДА – АМИН.....	48
3.1. Исследование фазовых равновесий и критических явлений в системы соль – вода – амин.....	48
3.1.1. Характеристика и исследование входящих бинарных систем.....	48

3.1.1.1. Бинарные системы соль – вода	48
3.1.1.2. Вода – органический растворитель	49
3.1.1.3. Бинарные системы соль – органический растворитель	56
3.2. Система бромид калия – вода – пиридин	56
3.3. Системы соль – вода – диизопропиламин	62
3.3.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с диизопропиламином	87
3.4. Системы соль – вода – дипропиламин	90
3.4.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с дипропиламином	104
3.5. Системы соль – вода – триэтиламин	107
3.5.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с триэтиламином	125
ГЛАВА 4. ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ – ВОДА – АМИН.....	128
4.1. Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль – вода – амин.....	129
4.1.1. Формиат калия – вода – диизопропиламин (дипропиламин), формиат натрия – вода – дипропиламин	129
4.1.2. Нитрат натрия – вода – диизопропиламин (дипропиламин, триэтиламин), нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин	134
4.1.3. Хлорид натрия – вода – диизопропиламин (дипропиламин), бромид калия – вода – пиридин (триэтиламин), иодид калия – вода – диизопропиламин (триэтиламин)	140
4.2. Оценка возможности управления размерами кристаллов и удаления примесей в природном образце хлорида натрия.....	147
4.3. Алгоритм проведения процесса экстрактивной кристаллизации с регенерацией антирастворителя в тройных системах соль – вода – антирастворитель.....	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	161
ПРИЛОЖЕНИЕ	177

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

t – температура, °С

$t_{\text{пл}}$ – температура плавления, °С

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °С

n_D – показатель преломления для D-линии натрия

ℓ – символ жидкой фазы

S – символ твердой фазы, твердого состояния компонента

K – символ критической фазы

ВКТР – Верхняя Критическая Температура Растворения

НКТР – Нижняя Критическая Температура Растворения

$t_{\text{КС}}$ – температура образования критической ноды монотектического состояния

K_p – коэффициент распределения органического растворителя между жидкими фазами монотектического состояния

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Метод экстрактивной (или антисольвентной) кристаллизации солей из водных растворов под действием органических растворителей известен достаточно давно. В последние 30 лет интерес к использованию этого метода значительно возрос. Он находит применение для очистки природных солей от примесей, опреснения морской воды, получения кристаллов солей заданного размера и биологически активных соединений. Суть метода состоит во введении в водно-солевой раствор органического растворителя, в котором соль практически нерастворима, и поэтому его часто называют антирастворителем. Это приводит к существенному уменьшению растворимости соли и выпадению в осадок при температурах, близких к стандартной.

Актуальность этого способа получения солей заключается в его меньшей энергозатратности по сравнению с традиционным упариванием растворов. Другое преимущество заключается в возможности получения солей, обладающих небольшим температурным коэффициентом растворимости или разлагающихся при упаривании растворов. Высокие температуры кипения растворов хорошо растворимых солей (до 130-140°C и выше) в сочетании с их значительными теплоемкостью и теплотой испарения делают традиционные методы не только весьма энергозатратными, но и длительными по времени. Кроме того, методом экстрактивной кристаллизации удастся получить соли с высокой степенью чистоты из технологических растворов.

В качестве антирастворителей используются соединения различных классов – низкомолекулярные спирты и амины, эфиры, спиртоэфиры, кетоны. Наиболее перспективными оказались антирастворители, вызывающие расслаивание раствора на две жидкие фазы – органическую и водную. В результате можно отделить органическую фазу и после её осушки или перегонки вновь использовать полученный антирастворитель. Подбор антирастворителей с низкой токсичностью и достаточной простотой

регенерации позволяют отнести разрабатываемые подходы и технологические приемы на их основе к области «зеленой» химии. По сочетанию физико-химических свойств к наиболее перспективным антирастворителям относятся алифатические амины.

Несмотря на неоспоримые преимущества, метод экстрактивной кристаллизации пока не получил широкого промышленного применения. Главная причина этого заключается в отсутствии физико-химического обоснования, позволяющего выявлять оптимальные условия проведения экстрактивной кристаллизации солей. В литературе почти нет работ, в которых установлены зависимости выхода соли и степени ее чистоты от природы соли и антирастворителя, их концентраций в растворе и температуры проведения процесса. По нашему мнению и мнению отдельных исследователей физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации и выявление отмеченных зависимостей возможно только на основе анализа исследованных фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – антирастворитель в некотором температурном интервале.

Цель работы. Разработка физико-химического обоснования метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов с возможностью выбора оптимальных условий проведения процесса на основе исследования и анализа фазовых диаграмм тройных систем соль – вода – амин.

Задачи исследования:

1) провести подбор солей и антирастворителей для исследования фазовых равновесий в смесях компонентов одиннадцати тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур;

2) найти зависимости изменения составов критических растворов от температуры и эффекта высаливания аминов из водных растворов от природы соли и температуры в ряде исследованных тройных систем;

3) проанализировать топологическую структуру исследованных политерм и построенных изотерм фазовых состояний систем соль – вода – амин с целью

физико-химического обоснования метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов;

4) выявить зависимости выхода соли от природы соли и антирастворителя, их концентраций в растворе и температуры проведения процесса в изучаемых системах;

5) разработать алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель для выбора оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации и достижения максимального выхода соли на основе исследованных тройных систем соль – вода – амин;

6) оценить возможность получения чистых солей из технических образцов, степень очистки солей от примесей, изменение морфологии и размеров кристаллов в зависимости от условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации в некоторых тройных системах.

Научная новизна. Установлено, что в тройных системах NaCl (NaNO₃, HCOOK) – H₂O – (i-C₃H₇)₂NH, NaCl (HCOONa, HCOOK) – H₂O – (C₃H₇)₂NH, KBr – H₂O – (C₂H₅)₃N (C₅H₅N) соли обладают только высаливающим действием. В тройных системах NaNO₃ – H₂O – (n-C₃H₇)₂NH, KI – H₂O – (i-C₃H₇)₂NH и KI – H₂O – (C₂H₅)₃N соли оказывают всаливающее действие при относительно низкой температуре и концентрации соли. Впервые обнаружено, что с повышением температуры и концентрации соли происходит потеря всаливающих свойств этих солей и переход к высаливанию для тройных систем соль – два растворителя с входящей двойной жидкостной системой с нижней критической температурой растворения (НКТР). Выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм указанных систем с изменением температуры. Определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах.

Найдены зависимости состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в восьми тройных системах соль – вода – амин. Впервые установлено, что соли с всаливающим-высаливающим действием при малом содержании в бинарном растворителе

повышают НКТР, а при высоких концентрациях значительно ее понижают. Получены новые данные по растворимости и фазовым равновесиям в одиннадцати тройных системах соль – вода – амин, из которых девять исследованы впервые.

Показано, что наибольшее влияние на выход соли при экстрактивной кристаллизации и возможность эффективной регенерации антирастворителя оказывает распределение компонентов тройной системы соль – вода – антирастворитель между равновесными жидкими фазами монотектики, зависящее от температуры, природы соли и антирастворителя.

Практическая значимость. В результате исследования фазовых равновесий и критических явлений в одиннадцати тройных системах соль – вода – амин в широком интервале температур получен обширный справочный материал. Полученные данные могут использоваться для разработки технологии извлечения солей из водных растворов методом экстрактивной кристаллизации, направленного изменения взаимной растворимости компонентов двойных жидкостных систем вода – амины, разделения водно-аминных смесей.

Создан рабочий документ программы Mathcad, позволяющий находить зависимость выхода соли от температуры и концентрации антирастворителя на основе анализа фазовой диаграммы тройной системы соль – вода – антирастворитель. Указанная зависимость и оптимальные условия проведения процесса экстрактивной кристаллизации соли установлены для каждой тройной системы. Разработан алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель, позволяющий на основе ограниченного набора экспериментальных данных выбрать оптимальные условия экстрактивной кристаллизации солей и регенерации антирастворителя для повторного использования.

Материалы диссертации используются в учебном процессе при чтении лекций по дисциплине «Гетерогенные равновесия в трехкомпонентных системах» в Институте химии Саратовского национального исследовательского

государственного университета. Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области физической химии растворов и гетерогенных равновесий, критических явлений, всаливания и высаливания, извлечения и очистки веществ методом экстрактивной кристаллизации.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов на основе исследования и анализа фазовых диаграмм одиннадцати тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур.

2. Результаты изучения оптимальных условий проведения экстрактивной кристаллизации солей (температура, концентрации солевого раствора и введенного амина) в тройных системах соль – вода – амин.

3. Алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель для выявления оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации с целью достижения максимального выхода соли.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XI и XII Международных Курнаковских совещаниях по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016; Санкт-Петербург, 2022), XXI и XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT) (Novosibirsk, Russia, 2017; Saint Petersburg, Russia, 2019), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), XII и XV Всероссийских конференциях молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2018, 2021), III Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018), X и XI Международных конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль, 2018; Иваново,

2021), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020) (Moscow, Russia 2020), V Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности» (Донецк, 2021), 10th Rostocker International Conference «Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics» (Rostock, Germany, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 7 статей в рекомендованных ВАК изданиях (из них 4 в библиографических базах данных Web of Science и Scopus), 18 статей и тезисов докладов в материалах международных и российских научных конференций.

Степень достоверности результатов обусловлена наличием опубликованных основных положений диссертации в профильных журналах и сделанными докладами на конференциях по тематике исследования, применяемым методам и разработанной методологии экспериментального изо- и политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя и критических явлений жидкость – жидкость, хорошим согласованием результатов эксперимента и литературных данных, а также взаимной корреляцией расчетных и экспериментальных данных.

Личный вклад соискателя. Автор участвовал в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 144 наименований и приложения. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок, 10 таблиц в тексте и 53 таблицы в приложении.

ГЛАВА 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕНИЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ – ВОДА – АНТИРАСТВОРИТЕЛЬ

1.1. Экстрактивная кристаллизация как метод получения веществ из растворов

Впервые термин экстрактивная кристаллизация найден в работе [1]. Авторы исследовали данный процесс на примере разделения крезолов, используя в качестве антирастворителя уксусную кислоту. Был сделан вывод о перспективности использования метода экстрактивной кристаллизации для разделения смеси веществ.

Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей, близкие к насыщению, добавляют органический растворитель (его часто называют антирастворителем) [2]. Растворимость соли в воде при введении органического растворителя меняется не аддитивно, как показано в работе [3], что приводит к резкому уменьшению растворимости и некоторая её часть выпадает в осадок. Возможны два варианта проведения процесса:

1. В смесях компонентов при добавлении антирастворителя не появляется расслаивание.

Преимущество: есть возможность проводить кристаллизацию при низких температурах, поскольку в этом случае будет наблюдаться больший выход кристаллов соли.

Недостаток: антирастворитель невозможно регенерировать без дистилляции.

2. В смесях компонентов при добавлении антирастворителя возникает расслаивание (рисунок 1.1).

Преимущество: возможность повторного использования антирастворителя после отделения от водной фазы и регенерации.

Недостаток: необходимо определить оптимальные условия (температура и концентрация антирастворителя) проведения процесса не только для лучшего выхода соли, но и для успешной регенерации антирастворителя.

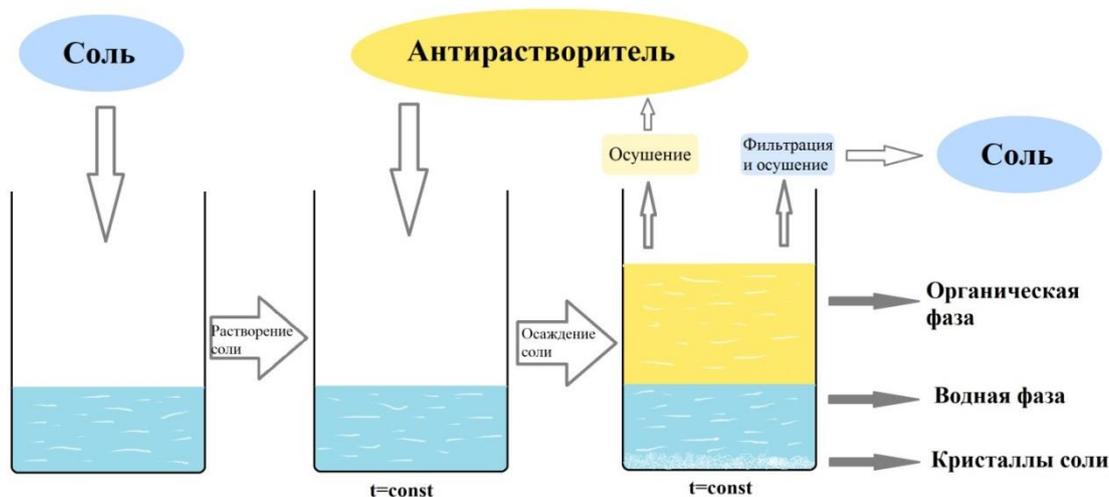


Рисунок 1.1 – Схема проведения процесса экстрактивной кристаллизации в системах с расслаиванием.

В нашем исследовании сделан выбор в пользу расслаивающихся систем, поскольку это позволяет осуществить циклический процесс с регенерацией антирастворителя без дистилляции. Авторы всех работ отмечают, что процесс экстрактивной кристаллизации является более экологичным и экономически выгодным по сравнению с традиционным методом выпаривания растворов. Кроме того, отмечается, что данный метод можно использовать для получения чистых образцов солей.

В литературе существуют и другие термины, помимо экстрактивной кристаллизации (extractive crystallization), описывающие рассматриваемый процесс:

- 1) кристаллизация при высаливании (salting-out crystallization) [4];
- 2) антисольвентная кристаллизация (antisolvent crystallization) [5];
- 3) осадительная кристаллизация (drowning-out crystallization) [6];
- 4) кристаллизация с вытеснением растворителя (solvent displacement crystallization) [7].

В таблице 1.1 представлены тройные системы соль – вода – антирастворитель, предложенные для получения солей методом экстрактивной кристаллизации.

Кратко рассмотрим возможные области применения экстрактивной кристаллизации. Большая часть работ посвящена опреснению морской воды и выделению из нее очищенного хлорида натрия. В работе [8] была изучена растворимость в трехкомпонентной системе хлорид натрия – вода – 2-изопропоксиэтанол в интервале 0-80°C. Установлено, что в присутствии хлорида натрия двойная система 2-изопропоксиэтанол – вода расслаивается. Температура начала расслаивания в тройной системе равна 29.2°C при содержании 39.9 мас. % 2-изопропоксиэтанола. Был сделан вывод, что 2-изопропоксиэтанол является подходящим антирастворителем для рассматриваемого процесса, так как он значительно снижает растворимость хлорида натрия в воде и происходит расслаивание смесей на водную и органическую фазу. Однако, для полной регенерации данного органического растворителя необходимо использовать дополнительные методы, так как его содержание в водной фазе велико.

Авторами статьи [2] исследована система хлорид натрия – вода – изопропиловый спирт. Изучена возможность применения изопропилового спирта для извлечения кристаллического продукта из насыщенного водно – солевого раствора и установлено, что выход соли увеличивается с понижением температуры. В интервале температур от –15 до 0 °C на фазовой диаграмме тройной системы существует поле насыщенных растворов. Установлено, что изопропанол можно использовать в качестве антирастворителя для получения хлорида натрия. Однако, этот спирт обладает высокой растворимостью в насыщенных водно-солевых растворах и его сложно регенерировать для повторного использования. Так же авторами был рассмотрен способ выделения карбоната натрия из водных растворов с использованием алифатических спиртов (пропанол-1, бутанол-1). Предложено проводить экстрактивную кристаллизацию из гомогенных водно-солевых растворов при температурах

около 205°C для системы с бутанолом-1 и около 183°C для системы с пропанолом-1. Отмечено, что при таких условиях проведения процесса экономия энергии, по сравнению с методом упаривания растворов, незначительна.

Таблица 1.1

Тройные системы соль – вода – антирастворитель, предложенные для получения солей экстрактивной кристаллизацией

Соль	Антирастворитель	Ссылка
Галогениды		
NaCl	Диизопропиламин	[5]
	Триоктиламин	[9]
	Ацетон, тетрагидрофуран, изопропанол, ацетонитрил, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон, трифторэтанол, изопропиламин, диметилформаид и диметиловый эфир	[10]
	N,N-диэтилметиламин	[11]
	Диизопропиламин, диметилизопропиламин	[12]
	Изопропоксиэтанол-2	[8]
	Триэтиламин	[13]
LiCl, NaBr, KI	Бутанол-1	[14]
Нитраты		
NaNO ₃	Триэтиламин	[15]
KNO ₃	Триэтиламин	[16]
CsNO ₃	Триэтиламин	[17]
	Пропанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-2	[18]
Сульфаты		
Li ₂ SO ₄	Триэтиламин, диизопропиламин	[19]
Na ₂ SO ₄	NN-диэтилметиламин	[11]
	Пропанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-2	[20]
	Этанол	[21]
K ₂ SO ₄	Этанол	[21]
	Пропанол-2	[22]
Cs ₂ SO ₄	Этиленгликоль, глицерин	[23]
	Метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2	[24]
CuSO ₄	Этанол	[21]
MgSO ₄	Этанол, пропанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-2	[25]
Формиаты		
HCOOLi	Триэтиламин, диизопропиламин	[19]

Известен ряд работ [26-33], в которых исследуется извлечение биологически активных веществ из водных растворов методом экстрактивной кристаллизации. Выделение глицина из водных растворов с использованием указанного выше процесса под действием метанола рассматривается в работах [26, 27]. Однако проводить данный процесс с применением указанного антирастворителя экономически не выгодно, так как для получения 1 тонны глицина необходимо затратить 20 тонн метанола. Кроме того, метанол обладает высокой токсичностью и его нежелательно использовать для получения биологически активных веществ. В [28] предлагается альтернативный способ извлечения глицина из его водных растворов, используя этиленгликоль как антирастворитель. Авторы спрогнозировали фазовое поведение четырехкомпонентной системы глицин – NH_4Cl – этиленгликоль – H_2O на основе фазовых равновесий, входящих в нее тройных систем. Разработан процесс получения этой аминокислоты и сделан вывод о том, что этиленгликоль является подходящим антирастворителем для глицина. Были определены оптимальные условия проведения кристаллизации: содержание антирастворителя 50 мас. % и температура процесса 25°C. При указанных условиях выход глицина составляет 80.3 %.

В литературе найдены работы [29-32], посвященных изучению растворимости β -аланина в воде и некоторых водных растворах. В [29] определена растворимость β -аланина в воде и водно-этанольных растворах (содержат от 5 до 95 мас.% этанола), при этом температура проведения исследования не уточняется. Установлено, что с увеличением содержания этанола в смеси растворимость этой аминокислоты значительно снижается, т.е. этот спирт может быть использован как антирастворитель.

Авторами [32] были исследованы фазовые равновесия и построены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы β -аланин – вода – изопропиловый спирт при температурах 25, 30, 35 и 40 °C для изучения возможности экстрактивной кристаллизации аминокислоты. Установлено, что в результате проведения данного процесса образуются кристаллы β -аланина

октаэдрической формы. Был сделан сравнительный анализ влияния различных типов кристаллизации (испарительная, экстрактивная и квазиэмульсионная) на форму кристаллов β -аланина, а также на распределение частиц по размерам.

В работе [33] была исследована растворимость L-фенилаланина в воде и бинарных смесях (метанол + вода и этанол + вода) в интервале температур от 288.15 до 318.15K. Проведено сравнение полученных экспериментальных данных с рассчитанными при помощи модели почти идеального бинарного растворителя (CNIBS)/Редлиха-Кистера (R-K) и полуэмпирической модели Апельблата. Обе модели продемонстрировали хорошее соответствие экспериментальным данным, при этом модель CNIBS/R-K дала более точный прогноз. Был сделан вывод о том, что метанол и этанол могут быть использованы в качестве эффективных антирастворителей в процессе кристаллизации, причем этанол показал более высокий выход L-фенилаланина из водных растворов.

В работе [3] рассмотрен процесс непрерывной кристаллизации моногидрата DL-аспарагина, мефенаминовой кислоты и ловастатина, а также бромата натрия в модельных системах. В качестве антирастворителей использовали для водных растворов бромата натрия и DL-аспарагина этанол, а для ацетоновых растворов мефенаминовой кислоты и ловастатина – воду. Предложено экспериментальное уравнение для описания фазовых состояний в тройных системах биологически активное вещество – вода – этанол (ацетон). Отмечено, что полную информацию о процессе экстрактивной кристаллизации можно получить только путем анализа фазовых диаграмм соответствующих систем при разных температурах. Это позволяет определить оптимальные условия для наилучшей производительности процесса и выхода кристаллов необходимого размера.

Соли, использующиеся в производстве литий-ионных аккумуляторов (например: карбонат лития, сульфаты никеля, кобальта и марганца) в основном производятся с помощью галургических процессов. Осаждение кристаллов чистых солей в результате указанных процессов является важной

технологической операцией [34]. Среди рассмотренных способов выделения солей из водных растворов, отмечено преимущество метода экстрактивной кристаллизации. Данный процесс позволяет получать высокий выход солей особой чистоты в узком диапазоне температур, не требует сложного и дорогостоящего оборудования, и он является энергосберегающим. Авторы отметили, что необходимо дальнейшее систематическое изучение экстрактивной кристаллизации, поскольку на данный момент представлены лишь единичные исследования для некоторых систем.

В работе [35] представлен новый подход к получению хлорида натрия из пересыщенных растворов методом реакционно-экстрактивной кристаллизации с использованием кристаллизатора с псевдооживленным слоем (SFBC). В нем раствор сульфата натрия в результате химической реакции с соляной кислотой превращается в хлорид натрия и серную кислоту. Для выделения полученной соли использовали раствор триизооктиламина в *n*-октаноле. Авторы изучают влияние условий проведения процесса на распределение кристаллов по размерам (CSD). Было отмечено, что данные, полученные в результате анализа кинетической модели, хорошо согласуются с экспериментальными. Был сделан вывод о том, что данный процесс позволяет контролировать размер кристаллов в широком диапазоне условий, что еще больше подчеркивает потенциал этой технологии в получении кристаллов солей.

Исходя из анализа литературных данных нами сформулированы важнейшие критерии для выбора антирастворителя:

- 1) он снижает растворимость органических и неорганических веществ в воде;
- 2) содержание антирастворителя в водной фазе должно быть минимальным, а в органической фазе максимальным для его регенерации и повторного использования;
- 3) невысокая удельная теплота парообразования антирастворителя, что способствует снижению энергозатрат при его регенерации путем дистилляции;

- 4) невысокая вязкость его растворов для облегчения фильтрации и промывки кристаллического продукта;
- 5) отсутствие химического взаимодействия с веществами в водном растворе;
- 6) низкая токсичность и экономическая доступность.

В качестве антирастворителей в нашем исследовании выбраны низкомолекулярные алифатические амины. Ряд исследователей отмечают, что именно эти соединения лучше всего отвечают указанным выше критериям. В работах [36, 37] рассмотрены некоторые физико-химические свойства водных растворов алифатических аминов с целью выбора оптимального для применения в качестве антирастворителя. В [36] приводятся данные по растворимости аминов в воде и обсуждается возможность их использования в процессах экстрактивной кристаллизации. Установлено, что наиболее подходящие свойства для рассматриваемого способа получения солей имеют вторичные и третичные амины, так как они имеют НКТР при относительно низких температурах. Автор [36] отметил, что на растворимость аминов влияют такие факторы как константа основности и положение алкильных групп около атома азота. Выдвинуто предположение, что чем больше основность амина, тем выше его растворимость в воде. Влияние алкильных групп связано с основностью амина и имеет двойственный характер. С одной стороны, алкильные группы стерически затрудняют доступ к атому азота, тем самым, уменьшая его основность. С другой стороны, большое количество алкильных групп повышает отрицательный заряд на атоме азота, именно поэтому происходит значительное понижение растворимости при повышении температуры. Установлено, что наиболее подходящими антирастворителями для процесса опреснения воды (удаления солей) являются третичные и разветвленные вторичные амины, которые имеют в составе 5 и 6 атомов углерода.

Определены удельные теплоемкости и энтальпии смешения в системах диизопропиламин – вода и диметилизопропиламин – вода при атмосферном

давлении в интервале температур от 272 до 280 К (10-40 мас. % аминов) [37]. Для системы вода – диизопропиламин максимальное значение удельной теплоемкости составляет $5.04 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (20.15 мас. % амина в смеси). Для системы вода – диметилизопропиламин эта величина равна $4.90 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (24.92 мас. % амина в смеси). Для системы вода – диметилизопропиламин максимальное значение энтальпии смешения равно $-105 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при концентрации 49.16 мас. % амина в смеси. Для системы вода – диизопропиламин эта величина составляет $-81 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при концентрации 59.90 мас. % амина в смеси. Таким образом, процесс смешения воды и аминов экзотермичен. Это указывает на взаимодействие между молекулами воды и амина, которое является более сильными по сравнению с таковым для молекул в воде и в амине.

1.2. Экстрактивная кристаллизация солей из водных растворов под действием алифатических аминов

Наиболее подробно изучена экстрактивная кристаллизация в тройных системах хлорид натрия – вода – амин. В работе [12] авторы исследовали возможность использования диизопропиламина и диметилизопропиламина в качестве антирастворителей для кристаллизации хлорида натрия из его водных растворов. Для определения оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации были изучены фазовые равновесия в трехкомпонентных системах хлорид натрия – вода – амин. Найдены температуры начала расслаивания в системах хлорид натрия – вода – диизопропиламин (-11.7°C) и хлорид натрия – вода – диметилизопропиламин (6.6°C). Исследования по экстрактивной кристаллизации в системе с диизопропиламином проводили при -1.0°C (содержание амина в водной фазе 0.9 мас. %), а диметилизопропиламином при 5.0°C (содержание амина в водной фазе 0.8 мас. %). Установлено, что оба амина являются эффективными антирастворителями для получения хлорида натрия с использованием процесса

экстрактивной кристаллизации. Хлорид натрия осаждался в виде кристаллов размером 10-70 мкм.

Авторами [2] также была исследована возможность применения аминов для выделения хлорида натрия из рассолов при экстрактивной кристаллизации. В качестве антирастворителей были выбраны 2-этилбутиламин, триэтиламин и диизопропиламин. Установлено, что наилучшие результаты получены с диизопропиламином. По сравнению с диизопропиламином в системах с 2-этилбутиламином и триэтиламином содержание соли в органической фазе велико, так как она значительно обогащена водой. Отмечено, что выход кристаллов хлорида натрия практически не изменяется с увеличением температуры. Исходя из этого, было предложено проводить кристаллизацию соли в области насыщенных растворов при температурах ниже -7.5°C . При указанных условиях экономия энергии составляет 63% по сравнению с процессами выпаривания.

В двух тройных системах хлорид натрия (сульфат натрия) – вода – N,N-диэтилметиламин определены условия экстрактивной кристаллизации [11]. Авторами найдена температура начала расслаивания для смесей определенного состава в трехкомпонентных системах. В системы с хлоридом натрия она составляет -0.6°C , а с сульфатом натрия – $+20^{\circ}\text{C}$. Установлено, что диэтилметиламин может извлекать воду из насыщенного раствора хлорида натрия при низких температурах (от $+10$ до -0.5°C), при этом содержание соли в органической фазе также увеличивается с 0.39% до 13.9% в этом диапазоне температур. Авторами предложен оптимальный интервал температур ($+5-10^{\circ}\text{C}$) для экстрактивной кристаллизации хлорида натрия. При этом концентрация соли в органической фазе составляет менее 3 мас. %. Для выделения декагидрата сульфата натрия установлен оптимальный диапазон температур $21-25^{\circ}\text{C}$.

В последнее время экстрактивная кристаллизация применяется не только для получения солей, но и для других промышленно важных процессов,

например, для экстракционного опреснения воды [38]. В исследовании оценивалась производительность процесса опреснения при использовании семи различных аминов (дипропиламин, пропилбутиламин, дибутиламин, 2-этилгексиламин, этилбензиламин, гептиламин, октиламин). Из них дипропиламин показал наилучший результат при использовании в указанной технологии. Были определены оптимальные условия непрерывного процесса экстракционного опреснения (интенсивность перемешивания и температуры разделения). Максимальное «восстановление» воды и эффективность удаления соли достигали 11.5 и 96.8%, соответственно. Общее энергопотребление лабораторного процесса опреснения было конкурентоспособным по сравнению с традиционным методом выпаривания на основе оценки программного обеспечения «Aspen». Установлено, что несмотря на ряд технических проблем, технология экстракционного опреснения воды может стать рентабельной для очистки воды, получаемой при переработке нефти и сланцевого газа, а также различных источников промышленных сточных вод.

Авторы работы [19] изучали четыре тройные системы сульфат (формиат) лития – вода – диизопропиламин (триэтиламин) для выяснения возможности применения этих аминов в процессе экстрактивной кристаллизации солей. Для проведения регенерации аминов была выбрана температура 20°C. Процесс кристаллизации соли в системе сульфат лития – вода – триэтиламин проводили при температуре равной 2°C, а для системы с диизопропиламином был предложен интервал от –5 до 1°C. Для двух тройных систем формиат лития – вода – триэтиламин (диизопропиламин) была выбрана температура кристаллизации равная 1°C. Был сделан вывод, что триэтиламин и диизопропиламин являются перспективными антирастворителями. Однако, для получения сульфата и формиата лития выгоднее использовать триэтиламин, так как его содержание в органической фазе больше, чем диизопропиламина, а содержание обоих аминов в водной фазе практически одинаково.

Изучена растворимость компонентов с использованием методов количественного ядерного магнитного резонанса и баланса массы [10] в водных растворах хлорида натрия, содержащих 12 растворителей (ацетон, тетрагидрофуран, изопропанол, ацетонитрил, диметилсульфоксид, 1,4-диоксан, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон, трифторэтанол, изопропиламин, диметилформаид и диметиловый эфир). Авторы установили, что диметиловый эфир наиболее эффективен для очистки водного раствора хлорида натрия от примесей сульфата кальция (степень очистки составила 97.7%). В исследовании не представлены фазовые диаграммы исследованных систем, а содержится информация только о ветвях бинодальной кривой, отвечающей изменению состава водной фазы.

1.3. Фазовые равновесия, явление высаливания и растворимость в тройных системах соль – вода – амин, схемы топологической трансформации их фазовых диаграмм

Во всех рассмотренных тройных системах соль – вода – антирастворитель обнаружено высаливающее действие солей на водно-органические растворы. Явление высаливания и противоположное ему по эффекту явление всаливания часто возникают в системах, различных по числу, природе компонентов и сосуществующих фаз [39]. Под термином «высаливание» объединяют многие распространенные в физической химии растворов явления [40]. Наиболее часто имеется в виду уменьшение растворимости в воде газов и некоторых жидких или твердых неполярных неэлектролитов под действием растворенных в ней электролитов и склонных к гидратации неэлектролитов.

Четкого определения термина «всаливание» в литературе не приводится. Под всаливанием обычно понимают увеличение растворимости одного вещества в присутствии другого [39]. Вещества-всаливатели могут быть как электролитами (их называют гидротропными солями), так и неэлектролитами

(иногда их называют гидротропными растворителями) [41]. Говоря о всаливании, как правило, имеют в виду увеличение растворимости в воде газов, некоторых жидкостей, твердых неполярных или малополярных неэлектролитов, а также слабых электролитов под действием растворенных в ней неорганических солей или же солей органических кислот [41, 42].

Поведение солей в водных растворах неэлектролитов представляет собой сложное явление, поскольку в системе вода – электролит – неэлектролит имеют место различные взаимодействия: вода – электролит, вода – неэлектролит, электролит – неэлектролит [42]. Вследствие этого, как отмечают многие исследователи [41-43], строгая термодинамическая теория высаливания – всаливания неэлектролитов пока еще не разработана. Систематическое изучение действия солей на растворимость неэлектролитов в воде выявило ряд общих закономерностей [41]:

- 1) в подавляющем большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде;
- 2) как правило, чем меньше размеры иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает;
- 3) увеличение радиуса иона (катиона или аниона) приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание.

Авторы [44] установили, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Всаливающие свойства соли переходят в высаливающие при изменении состава смешанного растворителя и повышении температуры выше некоторого значения. Был сделан вывод о том, что в этом случае сказывается влияние особенностей взаимодействий в двойной жидкостной системе на топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы.

К сожалению, в большинстве исследований не выявлены количественные закономерности явления высаливания и не построены изотермические фазовые

диаграммы при различных температурах. В литературе найдено ограниченное число работ (таблица 1.2) по изучению тройных систем соль – вода – амин [15-17, 45-57]. В работах [45-53] визуально-политермическим методом в широком интервале температур, а также методом сечений изучены растворимость компонентов, фазовые равновесия и критические явления в тройных системах соль – вода – пиридин. Обнаружено, что все изученные соли обладают высаливающим действием и гомогенные водно-пиридиновые растворы расслаиваются. Были определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости жидкость–жидкость и температуры образования критической ноды монотектического состояния в трехкомпонентных системах (таблица 1.2) Рассчитаны коэффициенты распределения пиридина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Во всех изученных системах их значения свидетельствуют об усилении эффекта высаливания пиридина из водных растворов с повышением температуры. Установлено, что наибольшим высаливающим действием на двойную гомогенную систему вода – пиридин обладает хлорид калия.

Исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин в широком интервале температур в работах [15-17]. Авторами проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования высаливающего действия нитратов щелочных металлов (Na, K, Cs) на двойную систему вода – триэтиламин, построены изотермические фазовые диаграммы указанных тройных систем при различных температурах и выявлена аналогия в топологической трансформации их диаграмм растворимости с изменением температуры.

Тройные системы соль – два растворителя с высаливанием, включающие двойную жидкостную систему вода – амин

Система	Температурный интервал исследования, °С	НКТР жидкостной системы, °С	Температура образования критической ноды монотектического состояния, °С	Ссылка
1	2	3	4	5
Хлорид аммония – вода – пиридин	10-90	–	~62	[45, 46]
Хлорид натрия – вода – пиридин	25 –5-35	–	~8	[47] [45, 46]
Хлорид калия – вода – пиридин	0, 20, 50, 80	–	~13	[48]
	25			[49]
	0-50			[45, 46]
	0-160			[50]
Иодид калия – вода – пиридин	60-145	–	132.8	[51]
Нитрат калия – вода – пиридин	5-90	–	45.6	[52]
Нитрат цезия – вода – пиридин	5-100	–	79.9	[53]
Нитрат калия – вода – метилдиэтиламин	25-55	49.9	29.1	[54]
Нитрат натрия – вода – диэтиламин	10-150	146.1	22.9	[55]
Нитрат калия – вода – диэтиламин	40-150	146.1	48.1	[55]
Нитрат цезия – вода – диэтиламин	60-150	146.1	69.3	[55]

1	2	3	4	5
Хлорид натрия – вода – триэтиламин	-16-12	18.3	~ -22.4	[56]
Хлорид калия – вода – триэтиламин	-8-12	18.3	~ -12	[56]
Нитрат натрия – вода – триэтиламин	-17-5	18.3	-16.5	[15]
Нитрат калия – вода – триэтиламин	5-25	18.3	12.7	[16]
Нитрат цезия – вода – триэтиламин	5-25	18.3	16.3	[17]

Обнаружено, что нитраты щелочных металлов, подвергающиеся в водно-органических растворителях гомоселективной сольватации, понижают НКТР этой двойной системы, т.е. обладают высаливающим действием. Установлено [57], что уменьшение радиуса катиона соли в ряду $\text{CsNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ приводит к понижению температуры образования критической ноды монотектического состояния тройных систем соль – вода – триэтиламин (16.3, 12.7 и -16.5 °С, соответственно). Показано, что в каждой тройной системе эффект высаливания триэтиламина из водных растворов усиливается с повышением температуры, причем в наибольшей степени в системе с нитратом натрия. Сделан вывод, что среди изученных солей в интервале $-16.5-25.0$ °С наибольшим высаливающим эффектом обладает нитрат натрия.

Проведен сравнительный анализ результатов политермического исследования высаливающего действия нитратов щелочных металлов (Na, K, Cs) на двойную систему вода–диэтиламин. Установлено, что уменьшение радиуса катиона соли в ряду $\text{CsNO}_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3$ так же приводит к понижению температуры образования критической ноды монотектического состояния тройных систем соль – вода – диэтиламин (69.3, 48.1 и 22.9°C соответственно). Эффект высаливания диэтиламина из водных растворов усиливается с повышением температуры, причем в наибольшей степени в системе с нитратом калия. Сделан вывод, что среди изученных солей наибольшим высаливающим эффектом в интервале 22.9–88.4°C обладает нитрат натрия, а в интервале 88.4–150.0°C – нитрат калия [55].

Визуально-политермическим методом в интервале 25–55°C исследованы фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат калия – вода – метилдиэтиламин, где входящая двойная жидкостная система характеризуется расслаиванием с нижней критической температурой растворения (НКТР) [54]. Установлено, что введение в систему вода–метилдиэтиламин нитрата калия приводит к понижению её НКТР от 49.9 до 29.1°C и уменьшению взаимной растворимости компонентов. Рассчитаны коэффициенты распределения метилдиэтиламина между водной и органической фазами монотектического равновесия при различных температурах. Показано, что эффект высаливания метилдиэтиламина из водных растворов нитратом калия усиливается с повышением температуры.

Построенные в работах [45-56] изотермы фазовых состояний трехкомпонентных систем подтвердили фрагмент схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием-высаливанием (рисунок 1.2) для случаев, когда двойная жидкостная система не расслаивается или характеризуется НКТР [44].

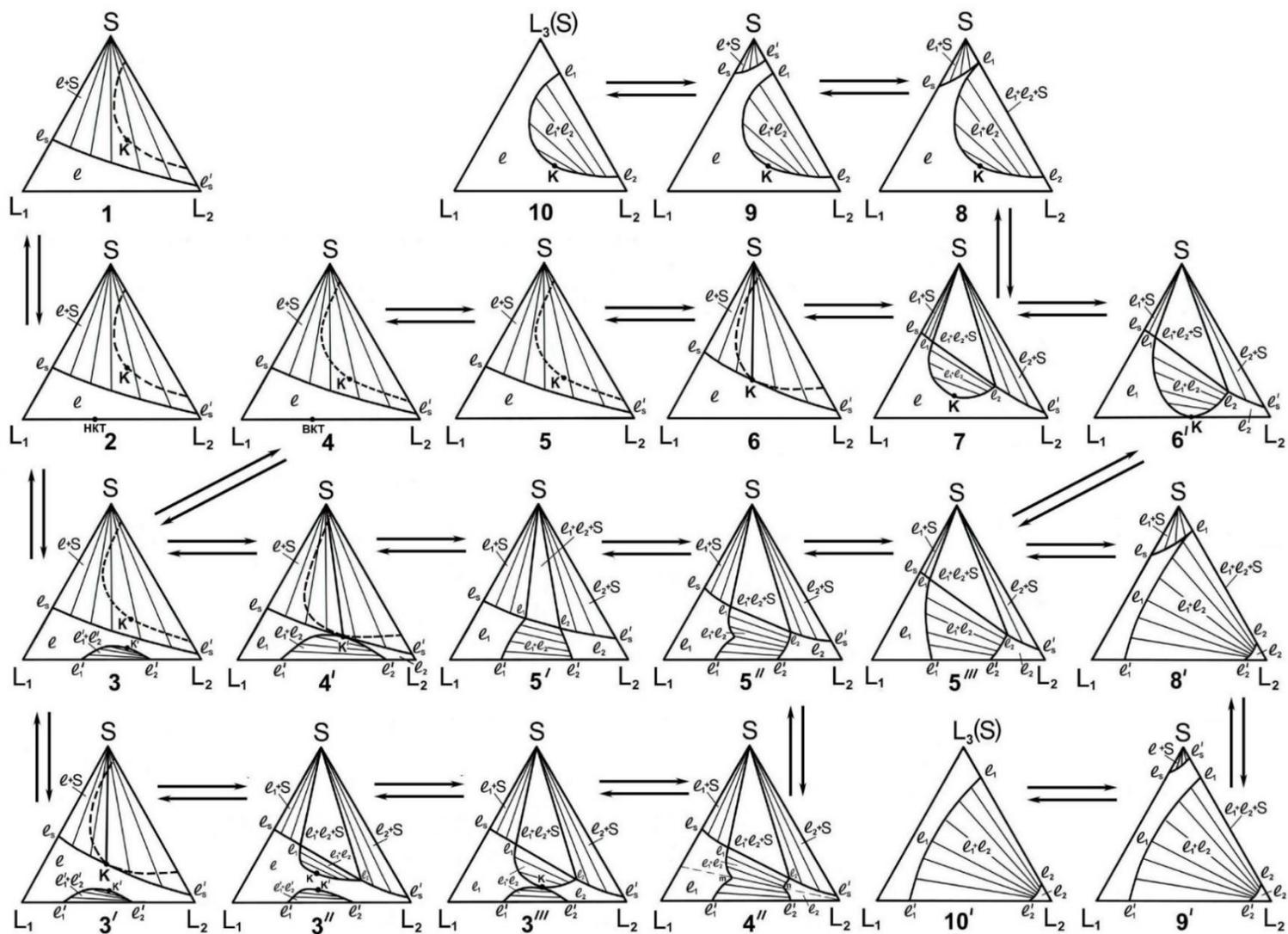


Рисунок 1.2 – Общая схема топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем с всаливанием–высаливанием при изменении температуры [44].

Таким образом в ранее проведенных исследованиях были изучены соли, которые оказывают только высаливающее действие на водно-аминовые смеси и понижают НКТР двойной жидкостной системы. Варианты схемы (рис 1.3) топологической трансформации не подтверждены для случая солей, обладающих всаливающим-высаливающим действием. В исследованиях [15-17, 45-57] не проведен анализ возможности проведения экстрактивной кристаллизации солей и выявление оптимальных условий ее проведения.

1.4. Подбор двойных и тройных систем для экспериментального исследования

Для достижения цели работы и решения поставленных задач были смоделированы одиннадцать тройных систем соль – вода – амин. В качестве объектов исследования были выбраны практически важные соли щелочных металлов, которые обладают различной растворимостью в воде [58], коэффициентами растворимости, высаливающей способностью и не образуют кристаллогидратов и кристаллосольватов [39] в исследованном температурном интервале. Выбор солей щелочных металлов позволяет выявить зависимости температуры образования критической точки монотектического равновесия и эффекта высаливания аминов из водных растворов в тройных системах соль – вода – органический растворитель от природы катиона и аниона соли.

В качестве антирастворителей нами выбраны низкомолекулярные алифатические амины: дипроприламин, диизопропиламин, триэтиламин (таблица 1.3). Многие исследователи отмечают, что именно эти соединения характеризуются наилучшим сочетанием обозначенных нами критериев (см. раздел 1.1): они значительно понижают растворимость солей в воде, при этом их растворимость в водно-солевых растворах невелика. Пиридин относится к ароматическим аминам и он смешивается с водой в любых соотношениях.

Тройные системы соль – вода – амин, изученные в настоящей работе

Тройная система	Температурный интервал исследования, °С	НКТР двойной жидкостной системы, °С	ПДК амина, мг/м ³	Ссылки
Бромид калия – вода – пиридин	10-90	-	5 [39]	[60, 61]
Хлорид натрия – вода – диизопропиламин	10-90°С	27.3	5 [59]	[62-64]
Формиат калия – вода – диизопропиламин	10-60°С	27.3	5 [59]	[65, 66]
Нитрат натрия – вода – диизопропиламин	-17-90°С	27.3	5 [59]	[67-69]
Иодид калия – вода – диизопропиламин	0-60°С	27.3	5 [59]	–
Хлорид натрия – вода – дипропиламин	10-60°С	-4.7*	2 [59]	[64]
Формиат натрия – вода – дипропиламин	30-60°С	-4.7*	2 [59]	[70]
Формиат калия – вода – дипропиламин	10-60°С	-4.7*	2 [59]	–
Нитрат натрия – вода – дипропиламин	0-60°С	-4.7*	2 [59]	[69, 71, 72]
Бромид калия – вода – триэтиламин	0-60°С	18.3	5 [59]	[61, 73, 74]
Иодид калия – вода – триэтиламин	0-60°С	18.3	5 [59]	[75, 76]

*Критическая точка в метастабильной области диаграммы

Также, они относятся к промышленно выпускаемым растворителям и обладают относительно низкой токсичностью. Поэтому в качестве двойной составляющей системы с НКТР были выбраны четыре системы: вода – диизопропиламин (НКТР = 27.3°С [62]), вода – дипропиламин (НКТР = -4.7°С [77]), вода–триэтиламин (НКТР = 18.3°С [15]) и вода – пиридин (гомогенная система с тенденцией к образованию НКТР) [78]. Влияние солей на взаимную растворимость компонентов и параметры критической точки этих двойных систем практически не изучалось. Кроме того, исследование фазовых диаграмм тройных систем соль щелочного металла – вода – амин при изменении температуры позволит подтвердить варианты обобщенной схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных расслаивающихся систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием (рис.1.3)

В литературе не найдены исследования, в которых проводится сравнение влияния ароматических и алифатических аминов на растворимость солей в процессе экстрактивной кристаллизации. Политермическое исследование фазовых равновесий и критических явлений в подобных тройных системах позволит выявить возможность применения солей щелочных металлов для высаливания аминов из их водных растворов, влияние природы антирастворителя на процесс экстрактивной кристаллизации указанных солей и оптимальные условия для проведения этого процесса.

* * *

В литературе в качестве антирастворителей предлагается использовать алифатические низкомолекулярные спирты и амины, кетоны, эфиры, спиртоэфиры. Среди них наиболее перспективными являются те, которые вызывают расслаивание при введении в водные растворы солей. Это позволяет отделить органическую фазу и после осушки использовать ее повторно для проведения процесса кристаллизации.

Нами не найдены исследования, в которых установлены общие закономерности влияния природы антирастворителя и соли на процесс экстрактивной кристаллизации, а также не найдены оптимальные условия (содержание антирастворителя в водно-солевом растворе, и температура) для проведения процесса экстрактивной кристаллизации.

Изучение фазовых равновесий и построение фазовых диаграмм имеет большое практическое значение для оптимизации процесса экстрактивной кристаллизации в различных отраслях промышленности, включая фармацевтику, пищевую и химическую промышленность. Результаты исследований в этой области могут быть использованы в технологических процессах для создания более эффективных и экономически выгодных методов разделения и очистки сложных смесей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика используемых веществ, их очистка и идентификация

В работе использовали десять веществ – четыре растворителя и шесть солей.

Воду получали на оборудовании для фильтрации и очистки воды: Гамма SMART: Synergy UV (удельное электрическое сопротивление 18 МΩ ·см при 25°C). Остальные растворители подвергались предварительной осушке и тщательной очистке в соответствии с рекомендациями практических руководств по лабораторной технике [79, 80] и оригинальных работ [81, 82].

Препарат пиридина квалификации «ч.д.а.» (Нижнетагильский металлургический комбинат им. В.И. Ленина; содержание основного вещества $\approx 99\%$) осушали над гидроксидом калия в течение недели, затем отделяли от осадка декантацией, перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.3 м и отбирали фракцию, кипящую в интервале температур 115-116°C.

Препараты диизопропиламина (ACROSS ORGANICS, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) и дипропиламина (Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany, содержание основного вещества $\geq 99.0\%$) дополнительной очистке не подвергались, ввиду того что, их физико – химические константы в пределах погрешности совпали с литературными данными [39].

Препарат триэтиламина квалификации “ч” (Вектон, Россия) очищали по методике [79]. 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 и показателю преломления. Физические константы используемых растворителей (табл.2.1) хорошо согласуются со справочными данными [39, 83-85].

Таблица 2.1

Физические свойства используемых растворителей

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ ($P=101.3$ кПа)		n_D^{20}		$\rho^{20}, \text{кг/м}^3$	
	наши данные	справ. данные	наши данные	справ. данные	наши данные	справ. данные
Вода	100.0	100.0	1.3330	1.33299	998.0	998.2
Пиридин	115.5	115.4	1.5094	1.5095	982.4	982.2
Диизопропиламин	84.1	84.1	1.3925	1.3924	720.0	720.0
Дипропиламин	110.6	110.7	1.4049	1.4050	738.0	738.0
Триэтиламин	89.5	89.4	1.4008	1.4007	728.0	728.0

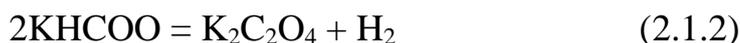
В работе использовали хлорид натрия квалификации «ч.д.а.» (Михайловский завод химреактивов, содержание основного вещества 99.9 мас.%), нитрат натрия «ч.д.а.» (Реахим, Россия, содержание основного вещества 99.8 мас.%), бромид калия «ч.д.а.» (Сакский химзавод им. 50-летия Советской Украины; содержание основного вещества 99.0 мас.%), формиат натрия «ч.д.а.» (Завод химических реактивов «Красный химик» 99.9 мас.%), иодид калия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, содержание основного вещества 99.8 %) и синтезированный нами препарат формиата калия. Все соли сушили на воздухе при 120°C , затем в вакууме при 100°C над оксидом фосфора (V) до постоянной массы. Йодид калия и формиат натрия предварительно очищали перекристаллизацией из водного раствора и сушили до постоянной массы.

Нами проведен синтез формиата калия на основе найденной в литературе методики [86]. Муравьиную кислоту разбавляли в два раза водой, затем небольшими порциями добавляли карбонат калия, взятый в эквимолярном соотношении. После прохождения реакции, описываемой уравнением



Полученный раствор разбавляли бидистиллированной водой несколько раз и упаривали для удаления следов кислоты. Затем раствор упаривали до образования пленки кристаллов и охлаждали. Соль досушивали до постоянной массы в вакуумном шкафу при 115 °С над оксидом фосфора (V).

Полученный препарат соли идентифицировали методами термического и рентгенофазового анализов. Термогравиграммму образца снимали на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey OD–102 со скоростью нагрева 10 град/мин с постоянным сопротивлением цепи ДТА – 1/5 и ДТГ –1/10 в кварцевом тигле. Навеска образца составляла 200 мг, цена деления весовой шкалы 2 мг, эталон – оксид алюминия. Абсолютная погрешность определения температуры составляла ±5 град. На кривой ДТА зафиксированы два эндотермических эффекта, не связанные с потерей массы, и два экзотермических, сопровождающихся изменением массы образца. Первый эндотермический эффект осуществляется при 170°С, что хорошо согласуется со справочными данными по температуре плавления соли (167.5°С [83]). По литературным данным [87] в интервале от 250 до 360°С формиат калия разлагается с образованием оксалата калия, выделяется и сгорает водород (уравнения 2.1.2 и 2.1.3):



В интервале 440–470°С [87] происходит разложение оксалата калия (уравнение 2.1.4), наблюдается уменьшение массы образца и сгорание образующегося оксида углерода (II) (уравнение 2.1.5):



Последний эндотермический эффект при 890°С связан с плавлением карбоната калия (891°С [83]).

Критерием чистоты полученной соли служило совпадение измеренной нами температуры плавления [79] (167.3°С) с литературными данными [83].

Все соли обязательно подвергались диспергированию. Их растирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния. Формиат калия очень гигроскопичен, поэтому его растирали в предварительно нагретой до 60-70°C ступке.

Отсутствие влаги в высушенных солях контролировали термогравиметрическим анализом. Подготовленные к работе препараты растворителей и солей хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах, защищенных от прямого воздействия световых лучей.

2.2. Методы исследования фазовых равновесий и определения составов равновесных фаз

При выполнении эксперимента смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических весах AND HR-250AZ6 с абсолютной точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Необходимую температуру поддерживали при помощи ультратермостатов Mechanik Medingen U-10, Lauda A-100 и жидкостного низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$, измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н (диапазон $-50-300^\circ\text{C}$, погрешность $\pm 0.05^\circ\text{C}$) и электронным термометром термостата «Крио-вист-Т-05» (в интервале от -20 до 5°C). Составы приготовленных по массе бинарных растворителей контролировали рефрактометрически при 20 или 25°C по известным или полученным нами диаграммам состав смеси (мас.%) – показатель преломления.

2.2.1. Визуально-политермический метод

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в двойных системах и системах соль–бинарный растворитель с расслоением использовали визуально-политермический метод [88], основы которого были заложены Алексеевым [89] и Шредером [90]. Суть метода

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

К **преимуществам** этого 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.

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

Методика эксперимента была следующей. Смеси двух или 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 тройных системах или по сечениям треугольника разреза тетраэдра состава в четверных системах. Ампулы со смесями запаивали и поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. В качестве теплоносителя применяли дистиллированную воду. При температурах ниже 5°C определение температур фазовых переходов проводили в рабочей камере криотермостата, заполненной 12 л 96%-ным этиловым спиртом и снабженной прозрачным окошком для визуальных наблюдений.

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 второй жидкой фазы. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 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 только путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла (в указанных системах твердые фазы характеризовались положительным температурным коэффициентом растворимости). Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов и опыт повторяли до получения результатов, совпадающих в пределах погрешности определения $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

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 $\pm 0.5-1.0\%$.

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 [91]. Методология политермического исследования фазовых диаграмм подробно изложена в монографии [44].

2.2.2. Изотермический метод сечений

Составы равновесных жидких и твердых фаз и концентрационные границы полей фазовых равновесий при 25°C в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин определяли по методу сечений Мерцлина [92-94].

Метод сечений применяется для графического определения составов равновесных фаз моновариантных конденсированных состояний в тройных системах (равновесия двух жидких фаз, жидкой и твердой фаз). В моновариантном состоянии при заданных давлении и температуре составы двух равновесных фаз однозначно определяются концентрацией одного из компонентов. Поэтому метод сечений основывается на построении графических зависимостей какого-либо физического свойства равновесных жидких фаз от концентрации одного из компонентов в трехкомпонентных смесях, составы которых изменяются по выбранным сечениям концентрационного треугольника. Эти зависимости, так называемые функциональные кривые, используют для построения нод на поле моновариантного состояния и последующего графического определения составов равновесных фаз. В качестве физического свойства обычно выбирают показатель преломления, измерение которого проводится с достаточной точностью и не требует больших количеств исследуемых фаз. При этом данный метод основан на измерении физических свойств только жидких фаз и не нуждается в определении каких-либо свойств равновесных с ними твердых фаз. Таким образом, полностью отпадают все операции по отделению твердой фазы от жидкой и сопряженные с этим трудности, выбор методов анализа и проведение аналитических определений составов

равновесных фаз, что выгодно отличает метод сечений от метода остатков Скрейнемакерса [88].

Приложение метода сечений к исследованию фазовых диаграмм расслаивающихся тройных систем соль – бинарный растворитель подробно описано в работе [92]. Поэтому кратко остановимся на методике исследования.

По каждому сечению тройной системы в стеклянных пикнометрах объемом 10 мл готовили взвешиванием достаточное число смесей в различных фазовых состояниях. Смеси выдерживали в термостате при 25°C при периодическом перемешивании. По воспроизводимости результатов измерений показателя преломления было выяснено, что равновесие жидких фаз устанавливается через 5-6 ч, а равновесие их с твердой – через 9-10 ч. Показатели преломления жидких фаз измеряли на рефрактометре ИРФ-22 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ [95]. Составы смесей, отвечающие точкам фазовых переходов и равновесным фазам, определяли методами графической интерполяции и экстраполяции с относительной погрешностью $\pm 0.5\%$.

Воспроизводимость результатов измерений физических свойств фаз является необходимым, но иногда недостаточным признаком установления фазового равновесия в системе [96]. В наших исследованиях необходимым и достаточным признаком установившегося равновесия двух жидких фаз в тройных системах служило построение корреляционной кривой – так называемой кривой соответствия [92, 96]. Она должна быть единой для всех двухфазных смесей компонентов всех сечений. Эта кривая представляет собой зависимость между значениями физического свойства равновесных жидких фаз ℓ_1 и ℓ_2 . Так как нода характеризуется единственным значением физического свойства (например, показателя преломления n_D) для каждой слагающей ее фазы, то в такой системе координат каждой ноде отвечает точка. Последовательная совокупность этих точек и составляет кривую соответствия.

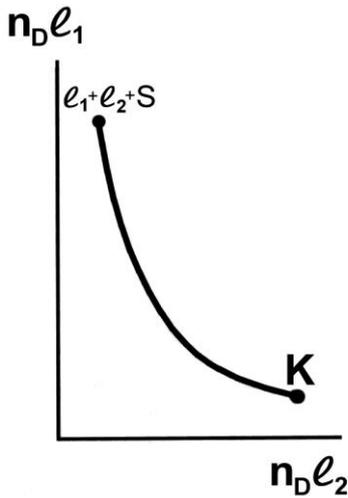


Рисунок 2.1 – Схематический вид кривой соответствия для равновесия двух жидких фаз в тройной системе соль – вода – органический растворитель.

Для тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием двойной гомогенной системы кривая соответствия начинается в точке, отвечающей значениям физического свойства жидких фаз монотектического равновесия $l_1 + l_2 + S$, а заканчивается в критической точке растворимости К (рис. 2.1).

Если в системе не устанавливается равновесие жидких фаз, то для каждого сечения будет строиться своя собственная кривая соответствия [96].

2.2.3. Анализ составов и идентификация жидких фаз

Во всех системах для количественной характеристики высаливающего действия соли на водно-органические смеси определяли коэффициент распределения K_p , характеризующий распределение органического растворителя (L_2) между жидкими фазами монотектического состояния, составы которых определяли графически на изотермической фазовой диаграмме при данной температуре. Ильиным и сотр. [97] предложено его рассчитывать, как отношение концентраций этого компонента (C_{L_2}) в жидких фазах l_2 и l_1 монотектического равновесия:

$$K_p = \frac{C_{L_2}(l_2)}{C_{L_2}(l_1)} \quad (2.2.3.1)$$

Очевидно, чем больше K_p , тем больше эффект высаливания при данной температуре.

Для оценки правильности результатов определения составов равновесных жидких фаз с использованием графического метода был проведён их анализ (на содержание аминов), отобранных при температуре

30°C, с использованием газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС) (хромато-масс-спектрометр Finnigan, модель Trace GC-DSQ). Условия проведения анализа: подвижная фаза: гелий (чистота 99.995%, скорость потока 1.0 мл/мин); марка хроматографической колонки: капиллярная колонка марки Restek Stabilwax (сильнополярная фаза – полиэтиленгликоль), длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы на внутренних стенках колонки – 0.25 мкм. Время анализа составляло 15.2 мин; температурная программа: термостатирование – 70°C в течение 5 мин, затем нагрев со скоростью 15°C/мин до 180°C и термостатирование в течение 5 мин. Температура инжектора 250°C, температура источника ионов 200°C. Сканирование проводили в интервале 45-150 а.е.м. (Full Scan); энергия электронов – 70 эВ; режим Splitless (без деления потока), время нагрева пробы в инжекторе – 1 мин. MS Transfer Line 240°C Время включения филамента (катод, источник электронов) через 4.00 мин после инъекции спиртового образца. Объем хроматографируемой аликвоты – 2.0 мкл. Используемые библиотеки масс-спектров: библиотека NIST, 2011, Wiley. Распознавание обнаруженных соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами библиотек.

2.3. Методы определения составов смесей, отвечающих критическим точкам растворимости

При политермическом исследовании двойных и тройных систем 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 [98]. 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%.

При политермическом исследовании смесей компонентов двойных систем составы смесей, отвечающие критическим точкам растворимости (идентичны две жидкие фазы) определяли по правилу прямолинейного диаметра [99]. Согласно этому правилу, линия, проведенная через середины нод на диаграмме двухфазного равновесия, близка к прямой и пересекает при экстраполяции бинодальную кривую в критической точке. Правило применимо только при выражении концентрации в массовых долях или процентах. Обычно правило Алексева служит полезным вспомогательным средством при определении состава критической точки.

2.4. Методы исследования экстрактивной кристаллизации и кристаллических фаз

При изотермическом (25°C) и политермическом (при всех температурах) изучении фазовых состояний в тройных системах составы равновесных твердых фаз устанавливали химическим и термогравиметрическим анализами. При изотермическом исследовании эти составы находили графически путем построения нод по методу сечений (см. раздел 2.2.2). После установления равновесия твердую фазу при данной температуре отделяли от жидкой фазы на фильтре Шотта № 4 при умеренном вакуумировании как описано в работе [100]. Прежде всего определяли

содержание соли в образце по сухому остатку после его прокаливания при 120-150°C.

Для оценки эффективности применения аминов в экстрактивной кристаллизации солей в изученных системах проводили расчет массы твердой фазы, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, на основе правила центра тяжести треугольника [101] в разработанном нами рабочем документе программы «Mathcad 15.0». Для расчета массы кристаллов соли, выпавшей из смеси состава X (рис. 2.2) при введении антирастворителя в водно-солевую смесь состава Y использовали формулу:

$$m_s = \frac{aX}{ab} \cdot m_x \quad (2.4.1)$$

где m_s – масса кристаллов соли, выпавших в осадок; m_x – масса трехкомпонентной смеси состава X; ab – отрезок, проходящий через фигуративную точку состава X до пересечения со стороной $\ell_1\ell_2$ монотектического треугольника.

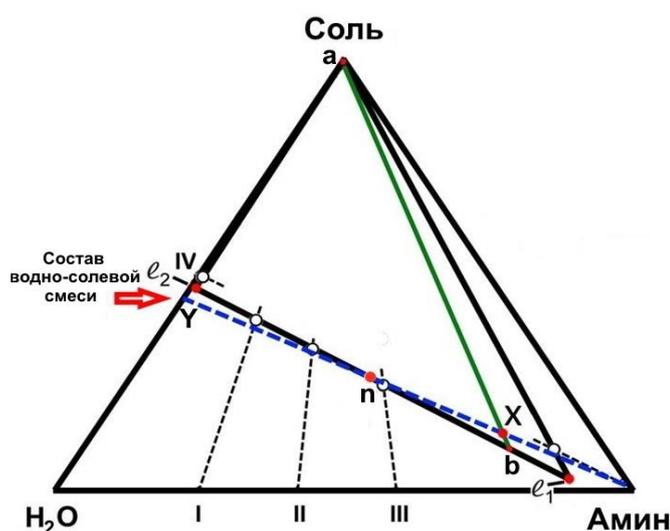


Рисунок 2.2 – Схема расчета массы кристаллов соли, выпавших в осадок при введении антирастворителя в точку X (расчет на основе правила центра тяжести треугольника).

При помощи указанного рабочего документа определяли минимальную концентрацию соли в водно-солевом растворе, при которой не происходила экстрактивная кристаллизация при введении в смеси органического растворителя. Любая смесь с концентрацией соли выше найденной будет

подвергаться экстрактивной кристаллизации при введении некоторого количества антирастворителя. Минимальное количество антирастворителя (точка n на отрезке YX), которое приводит к выпадению кристаллов соли из водно-солевого раствора, с концентрацией, выше найденной, так же определяли в рабочем документе программы «Mathcad 15.0». Расчет выхода соли, как отношение массы выпавших кристаллов соли (m_s) к ее массе в исходном водно-солевом растворе, проводили с использованием указанного рабочего документа. Оценку правильности результатов определения выхода кристаллов соли, полученного графическим методом, осуществляли гравиметрическим анализом. Для этого тщательно отделяли выпавшие кристаллы солей от водно-органической смеси, промывали абсолютизированным изопропиловым спиртом и сушили до постоянной массы. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 3%.

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ осуществляли с применением многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т (АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия). Обработку дифрактограмм проводили с помощью программ АО «ИЦ «Буревестник», качественный анализ — с применением базы данных PDF-2 версии 2.2102 (2021 года).

Уточнение структурных параметров осуществляли полнопрофильным анализом (методом Ритвельда), начальные структурные параметры фаз выбирались по базе данных Crystallography Open Database (COD, <http://www.crystallography.net/cod/result.php>), начальные профильные параметры — по контрольному образцу поликристаллического кварца.

Для образцов в сериях анализировали изменения средних размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния - ОКР) и величины микродеформаций в форме $\langle \varepsilon^2 \rangle$ методом вторых моментов (второй (центральный) момент — дисперсия распределения (для дифракционного пика показывает разброс интенсивностей вблизи максимального значения)).

2.4.2. Дифференциальный термический анализ

Термогравиграммы регистрировали на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey OD-102 со скоростью нагрева образца 5 или 10 град/мин с постоянным сопротивлением в цепи ДТА-1/5 и ДТГ-1/10 в кварцевых тиглях в атмосфере сухого аргона. Навеска образца составляла 200 мг, цена деления весовой шкалы 2 мг, эталон – оксид алюминия. Абсолютная погрешность определения температуры равнялась ± 5 град.

2.4.3. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный состав образцов производился рентгенофлуоресцентным методом по фундаментальным параметрам с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (производитель SHIMADZU, Япония). Для возбуждения спектра использовалась рентгеновская трубка с Rh - анодом (напряжение 50кВ, ток 100мкА).

2.4.4. Микроскопия

Для визуальной оценки интервала размеров кристаллов, их формы, степени закристаллизованности использовали метод оптической микроскопии. Для получения микрофотографий кристаллов, выделенных из водно-солевых растворов под действием антирастворителя, использовали цифровой видеомикроскоп высокого разрешения HIROX KH-7700. С помощью данного видеомикроскопа изображение микрофотографий просматривали на дисплее и сохраняли. Увеличение составляло от 140 до 720.

2.4.5. Лазерная дифракция

Для определения дисперсности частиц получаемой твердой фазы использовали метод лазерной дифракции. Регистрация частиц по размерам

осуществлялась на лазерном анализаторе частиц Shimadzu SALD-2201(WindSALD II:Version 3.0.4). Проточная ячейка – кварцевое стекло, диапазон измерения – 0.03-1000 мкм, источник излучения – красный полупроводниковый лазер (680 нм).

2.5. Общие замечания и условные обозначения фаз

Для сокращения времени обработки полученных численных данных по изо- и политермическому исследованию фазовых состояний и критических явлений в тройных системах использовали компьютерную программу Mathcad 15 Enterprise Edition. Эти данные вводились в качестве исходных в разработанные нами рабочие документы к указанной программе и обрабатывались при помощи статистических (интерполяционных) функций с целью получения набора интерполированных значений составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов и критическим точкам для задаваемых температур. Обработку численных данных, описывающих координаты точек бинадальной кривой в тройных системах соль–бинарный растворитель, проводили в Microsoft Office Excel 2018. Для визуализации экспериментальных численных данных и обработки полученных графических файлов применяли следующие программы: Mathcad 15 Enterprise Edition, Adobe Photoshop CS3, Paint.NET, «WOLFRAM MATHEMATICA».

Практически все полученные нами экспериментальные результаты по изо- и политермическому исследованию растворимости, фазовых состояний и критических явлений в тройных системах опубликованы в статьях и тезисах докладов, ссылки на которые приводятся по ходу изложения материала диссертации. В настоящей работе основная часть результатов представлена на рисунках и в таблицах, температура выражена в °С, состав – в массовых процентах.

ГЛАВА 3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ СОЛЬ – ВОДА – АМИН

3.1. Исследование фазовых равновесий и критических явлений в системы соль – вода – амин

3.1.1. Характеристика и исследование входящих бинарных систем

В состав изучаемых трехкомпонентных систем бромид калия – вода– пиридин, иодид (формиат) калия – вода – диизопропиламин, нитрат (хлорид) натрия – вода – диизопропиламин, формиат калия – вода – дипропиламин, формиат (нитрат, хлорид) натрия – вода – дипропиламин, бромид (иодид) калия – вода – триэтиламин входит двадцать одна двойная система. Охарактеризуем растворимость компонентов каждой из них.

3.1.1.1. Бинарные системы соль – вода

Диаграммы растворимости двойных систем *нитрат натрия – вода и бромид (иодид) калия – вода* характеризуются эвтектическими равновесиями при -17.4 [102], -13.0 и -23.2°C , соответственно [103], твердыми фазами которого являются лед и индивидуальная соль. Указанные соли хорошо растворимы в воде и имеют положительный температурный коэффициент растворимости [58]. Значения растворимости указанных солей в воде при различных температурах определяли методом графической интерполяции по кривым растворимости, построенным по справочным данным [58].

Диаграмма растворимости двойной системы *хлорид натрия – вода* изучена рядом авторов в широком интервале температур [58, 103]. Она характеризуется наличием двух трехфазных неинвариантных равновесий. При температуре 0.15°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются

индивидуальная соль (NaCl) и кристаллогидрат ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При температуре -21.2°C в системе осуществляется второе трехфазное неинвариантное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат хлорида натрия [58]. Хлорид натрия хорошо растворим в воде и имеет небольшой положительный температурный коэффициент растворимости [58, 103].

Диаграмма растворимости двойной системы **формиат калия – вода** характеризуется наличием двух трехфазных неинвариантных равновесий. При температуре -9.2°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль (KHCOO) и кристаллогидрат ($\text{KHCOO}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$). При температуре -64.4°C в системе осуществляется второе трехфазное неинвариантное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат формиата калия [86]. Формиат калия очень хорошо растворим в воде и имеет положительный температурный коэффициент растворимости. Значения растворимости этой соли в воде в широком интервале температур приведены в статье [86].

Формиат натрия хорошо растворим в воде и в глицерине, трудно растворим в спиртах, не растворим в органических растворителях. Система **формиат натрия – вода** характеризуется эвтектическим равновесием при -15.0°C [104] твердыми фазами которого являются лед и тригидрат формиата натрия. Растворимость формиата натрия при 25°C составляет 43.99%, из водных растворов ниже 15.3°C кристаллизуется тригидрат, в интервале $15.3-27.9^\circ\text{C}$ – дигидрат, выше 27.9°C – безводная соль. Диаграмма растворимости двойной системы **формиат натрия – вода** представлена в работе [104].

3.1.1.2. Вода – органический растворитель

Двойная система **вода – пиридин** является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния [53]. Данный

растворитель образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 94°C и содержащую 57.0 мас. % пиридина [83]. Диаграмма плавкости этой системы показывает, что она относится к системам эвтектического типа [105]. Однако, кривая кристаллизации воды очень пологая, с почти горизонтальным участком, что характерно для систем, находящихся в скрытно-расплаивающемся состоянии [105]. В литературе имеются также данные о том, что система вода – пиридин имеет НКТР выше 150°C [106]. Водные растворы пиридина исследовались по целому ряду свойств: электропроводности, плотности, вязкости, поверхностному натяжению, показателю преломления света [107]. Большинство исследователей сделали вывод о том, что в этой системе осуществляется взаимодействие компонентов, приводящее к образованию гидратов пиридина различного состава (моно-, ди- и тригидратов) за счет водородных связей. Трифионов и Усть-Качкинцев [107] на основании характера изотерм вязкости и ее температурного коэффициента полагают, что наиболее вероятно существование ди- или тригидрата. Несомненным является то обстоятельство, что гидраты пиридина обладают относительно более высокой устойчивостью по сравнению с гидратами алифатических аминов.

Растворимость компонентов двойной системы *вода–диизопропиламин* исследована в работах [5, 19, 36, 108, 109]. Авторами работ [19, 108, 109] построена диаграмма этой системы в интервале 20–60°C. В работе [109] представлены составы равновесных фаз в интервале от 28 до 84°C. Приведенные в [5, 109] критические температуры различаются, и состав критического раствора не указывается. В работе [110] исследовали растворимость компонентов двойной системы в интервале от 20 до 90°C. Была найдена НКТР равная 27.3°C, что несколько отличается от значений, приведённых авторами работ [5, 109]. Нами [62] продолжено изучение смесей компонентов двойной системы визуально-политермическим методом при температурах ниже нуля градусов для определения границ поля

кристаллизации льда. Установлено, что кривая кристаллизации льда пологая и имеет короткий горизонтальный участок в области составов, отвечающих критическим смесям (рис. 3.1).

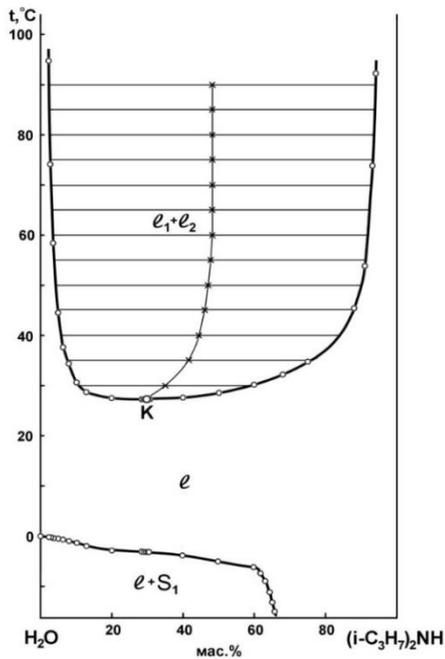


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма двойной системы вода – диизопропиламин [62].

Диизопропиламин образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 74.1°C и содержащую 90.7 мас. % диизопропиламина [83].

Фазовые равновесия в двойной системе *вода – дипропиламин* изучены рядом авторов [36, 109, 111]. Авторы работы [111] исследовали растворимость компонентов в этой двойной системе в интервале $-4.8-74.8^{\circ}\text{C}$. Они впервые установили, что указанная жидкостная система характеризуется (НКТР) при -4.8°C . Установлен состав смеси, отвечающей критической точке (примерно 34 мас.% дипропиламина). Авторы не указывают метод, которым определен состав критического раствора и поэтому степень достоверности этих данных вызывает сомнения.

В работе [36] автор исследует взаимную растворимость воды и дипропиламина в интервале от 0 до 90°C . Из полученных данных видно, что растворимость воды в дипропилаmine и дипропиламина в воде с повышением температуры понижается.

Нами была исследована растворимость компонентов двойной системы вода – дипропиламин в интервале от -25 до 90°C [77]. Фазовая диаграмма

этой системы представлена на рисунке 3.2. Детальное изучение фазовых равновесий выявило, что в системе при -1.9°C поле кристаллизации льда l_1+S соприкасается с полем расслоения, образуя трехфазное неинвариантное монотектическое равновесие:



Ниже неинвариантной температуры наблюдается двухфазное моновариантное состояние l_1+S , представляющее собой насыщенный в отношении кристаллов льда раствор с большим содержанием амина. Выше неинвариантной температуры находятся поле насыщенных в отношении кристаллов льда растворов с большим содержанием воды в жидкой фазе l_2+S и поле двух жидких фаз l_1+l_2 . С повышением температуры взаимная растворимость воды и дипропиламина уменьшается и область расслоения увеличивается. Бинодальная кривая отделяет поле расслоения l_1+l_2 от полей гомогенно-жидкого состояния, обозначенных как l_1 и l_2 . На поле двухжидкофазного равновесия построены ноды и определены графически составы равновесных жидких фаз при восемнадцати температурах.

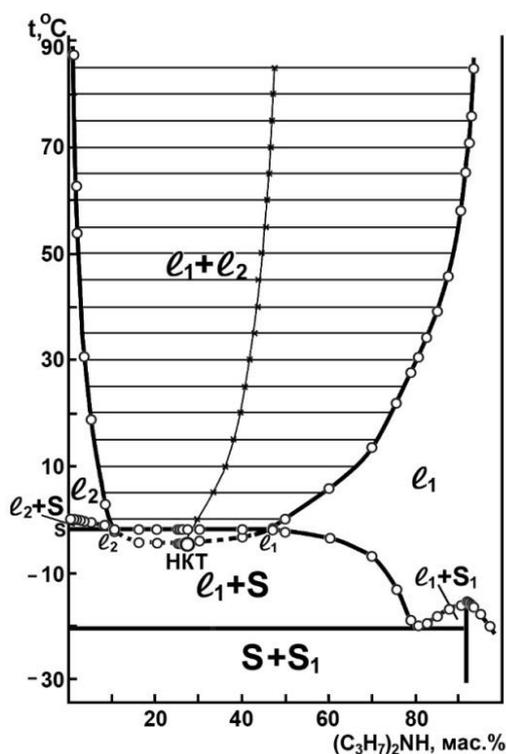


Рисунок 3.2 – Фазовая диаграмма двойной системы вода – дипропиламин в интервале температур $-20-90^{\circ}\text{C}$ [77].

Часть бинодальной кривой ниже -1.9°C , показанная на рисунке пунктиром, соответствует метастабильному равновесию $l \rightleftharpoons l_1+l_2$, которое

наблюдается в переохлажденных жидких смесях. На этой части бинодальной кривой располагается нижняя критическая точка (НКТ, температура -4.7°C , содержание 27.2 мас.% амина). Установлено, что в области высоких концентраций амина образуется конгруэнтно плавящееся при -15.6°C соединение (обозначено как S_1) состава $2(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ранее не описанное в литературе. Состав соединения определен графически по диаграмме.

Можно сказать, что двойная система вода – дипропиламин условно относится к расслаивающимся системам с НКТР. Установлено, что НКТ находится в метастабильной области диаграммы, т.е. является неравновесной. Найденная НКТР (-4.7°C) совпала в пределах погрешности с критической температурой в работе [111], однако состав соответствующей смеси сильно отличается. Этот амин образует азеотропную смесь с водой, кипящую при 85.9°C и содержащую 78.6 мас. % дипропиламина [83].

Из всех двойных систем вода – алифатический амин система *вода – триэтиламин* изучена наиболее подробно по растворимости [112-123] и ряду физико-химических свойств [125-140]. Данные различных авторов по взаимной растворимости компонентов, температуре и составу НКТ весьма противоречивы. Наибольшие расхождения наблюдаются в части диаграммы растворимости, отвечающей интервалу $18-30^{\circ}\text{C}$. НКТР, приводимые авторами, имеют следующие значения: 17.55°C [112], 17.6°C [113, 114], 18.24°C [115, 116], 18.3°C [117, 118], 18.33°C [119], 18.36°C [120], 18.39°C [121], 18.6°C [122], 18.7°C [123]. Содержание амина в смеси, отвечающей НКТ, значительно различается: 25.8 мас.% [123], ~ 30 мас.% [112], 32.2 мас.% [119], 35.15 мас.% [120], 35.4 мас.% [113], 51.90 мас.% [122].

Поскольку данные различных авторов по взаимной растворимости компонентов системы вода – триэтиламин, НКТР и составу критического раствора весьма противоречивы [112-123], поэтому ранее в нашей лаборатории двойная система была повторно исследована [15]. На рисунке 3.3 представлена диаграмма растворимости этой системы. Координаты нижней критической точки ($t=18.3^{\circ}\text{C}$, содержание триэтиламина в

критическом растворе 32.10 мас. %) и результаты определения взаимной растворимости компонентов хорошо согласуются с данными работы [119].

В работе [117] приведена фазовая диаграмма двойной системы триэтиламин – вода. На фазовой диаграмме существует дигидрат триэтиламина плавящийся конгруэнтно при температуре -22°C . Кроме того, при -26°C и -117°C обнаружили два эвтектических состояния. Содержание триэтиламина в эвтектических смесях составляет 67 мас. % и 98 мас. %, соответственно. Большая избыточная вязкость, измеренная во всем диапазоне концентрации триэтиламина, указывает на сильные молекулярные взаимодействия.

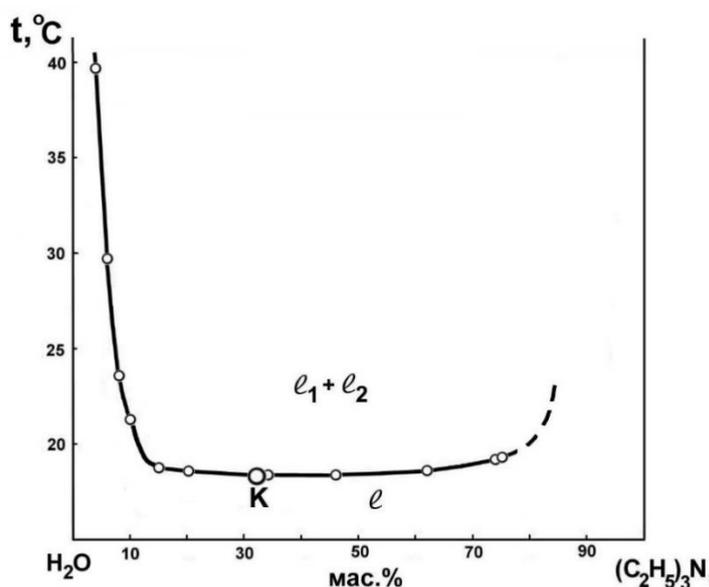


Рисунок 3.3 – Диаграмма растворимости двойной системы вода–триэтиламин в интервале $15-40^{\circ}\text{C}$ [15].

Водные растворы триэтиламина имеют рН около 12 [124, 125]. Авторы [126] делают вывод о возможности растворения стеклянной посуды, в которой проводились измерения из-за перехода в раствор силикат-ионов. Силикат-ионы, обладающие высаливающим действием, понижают температуру расслаивания смесей компонентов в системе.

Известно много работ, в которых изучались различные физико-химические параметры двойной жидкостной системы: акустические свойства растворов, в том числе в критических смесях [124-128], плотность и вязкость

растворов [129], избыточный молярный объем смесей [130, 131] и их показатели преломления [132-134].

В работе [135] молярные теплоты растворения воды и триэтиламина были измерены при 15°C во всем диапазоне концентраций. Установлено, что максимум теплоты смешения приходится на концентрацию 0.35 мол. долей и составляет около 560 кал/моль. Были рассчитаны дифференциальные теплоты смешивания. Данные о давлении пара использованы при расчете парциальных молярных свободных энергий и объединены с парциальными молярными теплотами для получения частичных молярных энтропий. Полученные значения энтропии указывают, что триэтиламин является «структурообразователем» в разбавленном водном растворе. В литературе [83] отмечено, что данный амин образует с водой азеотропную смесь, кипящую при 75.0°C (содержание триэтиламина составляет 90 мас.%)

В работах [117, 136-138] измерена удельная теплоемкость смеси критического состава (32.1 мас. % триэтиламина) двойной системы триэтиламин – вода при температурах 14.0-20.0°C. Максимум значения определяемой удельной теплоемкости пришелся на температуру 18.4°C и составляет 308 Дж/моль*К и 11.66 Дж/см³*К при температуре 18.2°C. По сравнению с другими исследованными бинарными системами наблюдалось большое увеличение теплоемкости вблизи критической температуры.

В работе [139] обсуждаются результаты расчетов, полученных с использованием теории функционала плотности для моно-, ди- и триэтиламинов и их водородсвязанных комплексов с молекулами воды. Авторы по квантовомеханическим расчетам пришли к выводу, что между триэтиламином и водой образуются водородные связи. Комплексы с тремя и четырьмя молекулами воды оказались более устойчивы, чем комплексы с одной и двумя молекулами воды, из-за образования самоассоциированных водных цепей с участием центрального атома азота. В таких структурах концевая молекула воды образует слабые раздвоенные связи с двумя атомами водорода ближайших метиленовых и метильных групп.

Авторы всех работ делают выводы о существовании прочных межмолекулярных взаимодействий между компонентами, образовании гидратов за счет водородных связей и ассоциатов клатратного типа, содержащих на молекулу амина от одной до девяти молекул воды.

3.1.1.3. Бинарные системы соль – органический растворитель

Данные по растворимости бромида калия в пиридине, иодида (формиата) калия, нитрата (хлорида) натрия в диизопропилаmine, формиата калия, формиата (нитрата, хлорида) натрия в дипропилаmine и бромида (иодида) калия в триэтилаmine в литературе не обнаружены. Проведенные нами исследования показали, что эти соли практически не растворимы в указанных растворителях в широком температурном интервале. Об этом свидетельствовал тот факт, что показатель преломления насыщенного раствора каждой соли при 20°C и 60°C в этих растворителях не отличался от значения показателя преломления индивидуального растворителя.

3.2. Система бромид калия – вода – пиридин

В исследуемой тройной системе бромид калия – вода – пиридин политермически в интервале 10-90°C изучены [60, 61] смеси компонентов, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов I – VIII сечений характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 9:91 (I), 16:84 (II), 28:72 (III), 41:59 (IV), 55:45 (V), 69:31 (VI), 79:21 (VII), 89:11 (VIII). Смеси компонентов по сечению IX характеризовались переменным содержанием пиридина и постоянным соотношением масс бромида калия и воды: 50:50.

Политермы фазовых состояний по сечениям I – VII аналогичны. В качестве примера на рисунке 3.4 представлена политерма сечения V. Каждая из них состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих

друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell+S$, расслоения $\ell_1+\ell_2$ (ℓ_1 –органическая фаза, ℓ_2 –водная фаза) и монотектического равновесия $\ell_1+\ell_2+S$. Политерма сечения VIII (рис. 3.4) представляет собой линию растворимости бромида калия в соответствующих смесях воды и пиридина. Политерма отделяет поле гомогенно-жидкого состояния ℓ от поля насыщенных растворов $\ell+S$ (S – KBr).

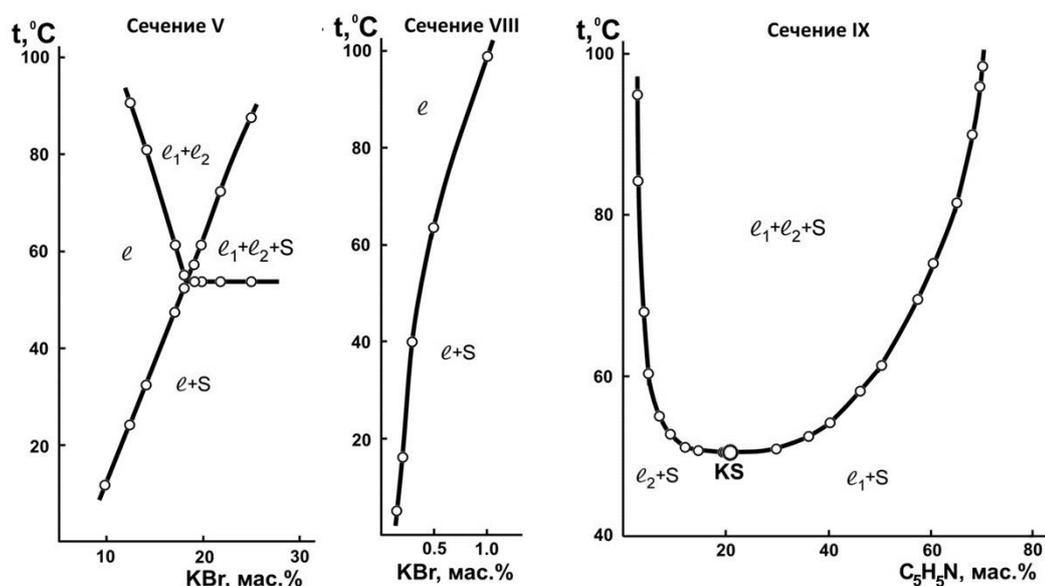


Рисунок 3.4 – Политермы фазовых состояний по сечениям V, VIII и IX треугольника состава тройной системы бромид калия – вода – пиридин.

Политерма сечения IX состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ (рис. 3.4). Эти кривые соединяются в критической точке KS. Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами бромида калия (S) при 50.6°C . Эта температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики. Таким образом, бромид калия расслаивает смеси воды и пиридина только выше 50.6°C .

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были исследованы смеси трех дополнительных сечений,

характеризующиеся переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс пиридина и воды: 37.39:62.61, 38.80:61.20, 39.82:60.18. Составы и температуры, соответствующие критическим растворам, приведены в таблице 1 (приложение). Зависимости содержания бромида калия и пиридина в критических растворах от температуры представлены на рисунке 3.5. Критические кривые начинаются при 90.0°C и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (50.6°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS. С повышением температуры содержание бромида калия в критических точках растворимости уменьшается, а содержание пиридина возрастает. Критическая точка является важным элементом фазовой диаграммы и характеризует взаимодействия компонентов системы. К сожалению, в литературе практически нет работ по определению зависимости состава критического раствора от температуры. Обращают на себя внимание исследования научного коллектива под руководством профессора А.М. Тойжки, в которых найдены линии и поверхности критических точек для трех- и четырехкомпонентных систем [140].

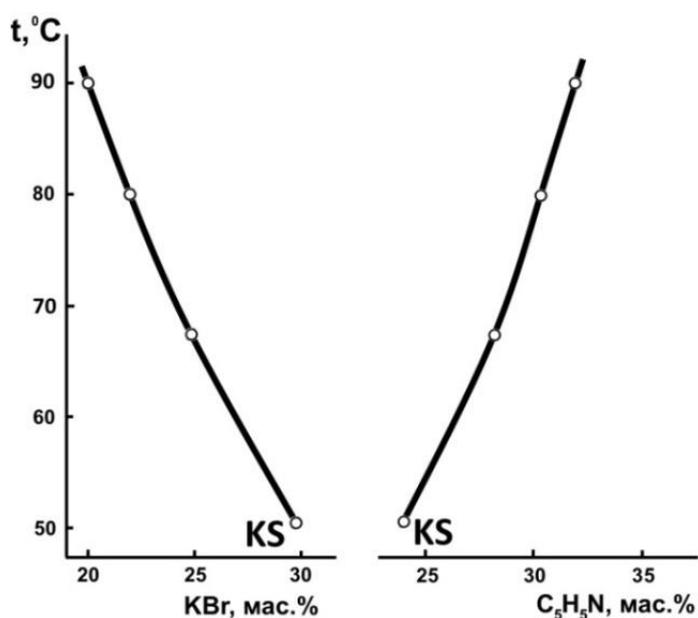


Рисунок 3.5 – Зависимости содержания бромида калия и пиридина в критических растворах от температуры в тройной системе бромид калия – вода – пиридин.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 3.4 и 3.5) использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и

построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.6 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 40.0, 50.6, 55.0, 70.0 и 90.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале 10.0 – 50.6°C диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости (например, линии 1, 2 и 3 при 10.0, 25.0 и 40.0°C, соответственно), разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$. При 50.6 °C на линии растворимости появляется критическая точка К, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (KBr), возникает критическая нода KS монотектического равновесия. Состав критической жидкой фазы К (29.6 мас.% KBr, 46.3 мас.% H₂O, 24.1 мас.% C₅H₅N) определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 50.6°C.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 55.0°C (рис. 3.6), 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 критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотермы при 70.0 и 90.0°C): размер поля расслоения увеличивается, а полей насыщенных растворов уменьшаются.

Результаты определения растворимости компонентов изучаемой системы при одиннадцати температурах приведены в таблице 2 (приложение). Значения растворимости бромида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным [58].

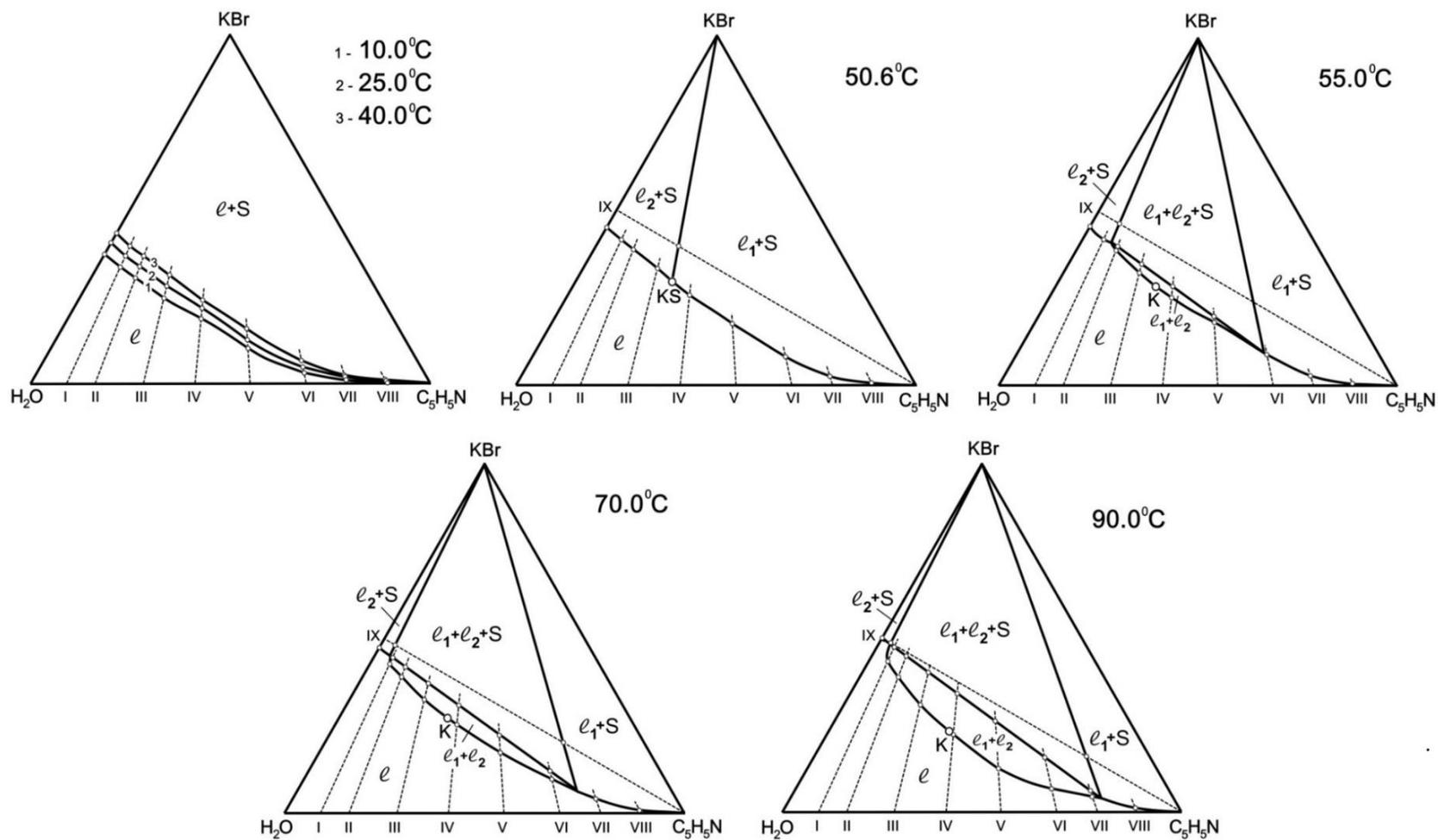


Рисунок 3.6 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы бромид калия – вода – пиридин при 10.0, 25.0, 40.0, 50.6, 55.0, 70.0 и 90.0°C.

Для количественной оценки эффекта высаливания пиридина бромидом калия из его водных растворов графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при: 55.0, 70.0 и 90.0°C и рассчитаны коэффициенты распределения амина (табл. 3, приложение). Коэффициент распределения рассчитывали, как отношение концентраций пиридина в органической и водной фазах монотектического состояния по формуле (2.2.3.1).

Графическая зависимость коэффициента распределения представлена на рисунке 3.7. Видно, что коэффициент распределения возрастает с повышением температуры. Это свидетельствует об увеличении высаливающего действия бромида калия вследствие увеличения растворимости этой соли и разрушения водородных связей между водой и пиридином при повышении температуры.

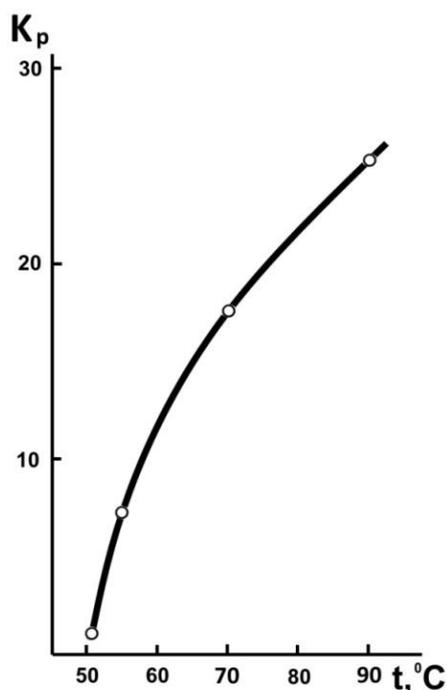


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента распределения пиридина от температуры в тройной системе бромид калия – вода – пиридин.

Таким образом, изотермы фазовых состояний исследованной системы бромид калия – вода – пиридин (рис. 3.6) подтвердили фрагмент общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем

соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием (см. рис. 1.3), когда составляющая двойная жидкостная система не расслаивается во всем температурном интервале.

3.3. Системы соль – вода – диизопропиламин

Хлорид натрия – вода – диизопропиламин. Визуально-политермическим методом нами [62-64] изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин в интервале от 10.0 до 90.0°C.

Смеси компонентов по сечениям I–VII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 5:95 (I), 10:90 (II), 25:75 (III), 40:60 (IV), 55:45 (V), 70:30 (VI), 85:15 (VII). Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям IX и X треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс хлорида натрия и воды – 28:72 (IX), 60:40 (X).

Политермы фазовых состояний по сечениям II–VII аналогичны. Политерма сечения IV представлена на рисунке 3.8 Она состоит из двух кривых, отделяющих друг от друга три поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$. Политерма каждого из сечений IX и X (рисунок 3.8) состоит из одной ветви, отделяющей поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ и насыщенных растворов ℓ_2+S или ℓ_1+S .

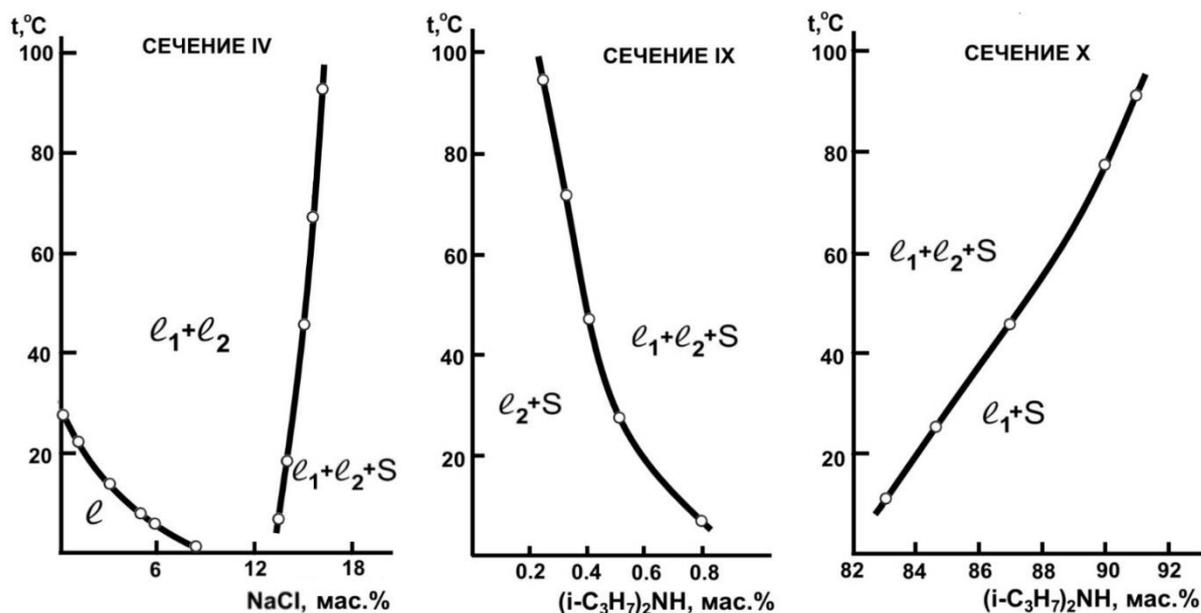


Рисунок 3.8 – Политермы фазовых состояний по сечениям IV, IX и X треугольника состава тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были исследованы смеси компонентов трех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 29.71:70.29, 29.53:70.47, 30.11:69.89. Критические кривые для изучаемой тройной системы (рисунок 3.9, табл. 4, приложение) начинаются при 27.3°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы, и заканчиваются при 9.8°C . Видно, что введение хлорида натрия в смесь критического состава двойной системы вода–диизопропиламина приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, хлорид натрия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и диизопропиламин, т.е. эта соль обладает высаливающим действием.

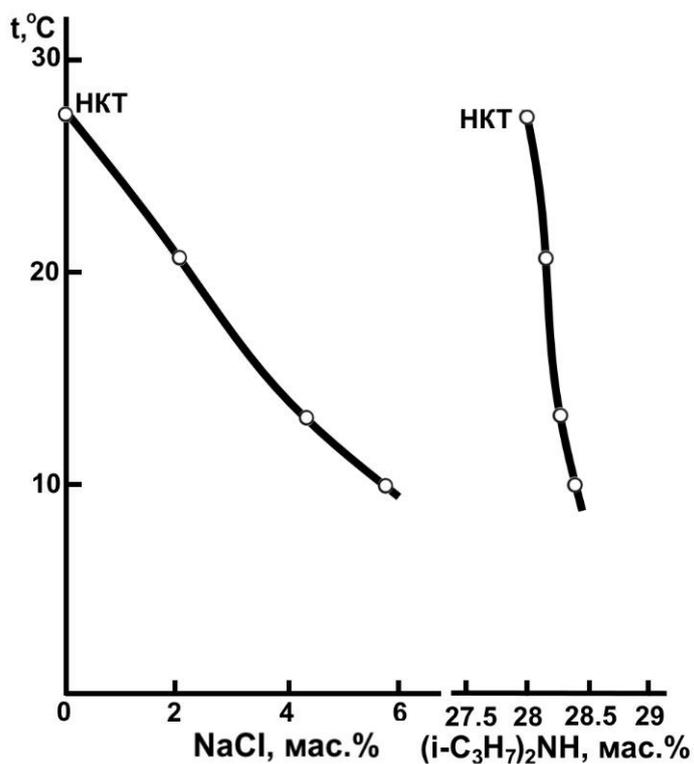


Рисунок 3.9 – Зависимости содержания хлорида натрия и диизопропиламина в критических растворах от температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 3.8 и 3.9), а также данные по растворимости двойных систем вода – диизопропиламин [62] и вода – хлорид натрия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.10 изображены изотермы фазовых состояний при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 90.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов представлены в таблице 5 (приложение).

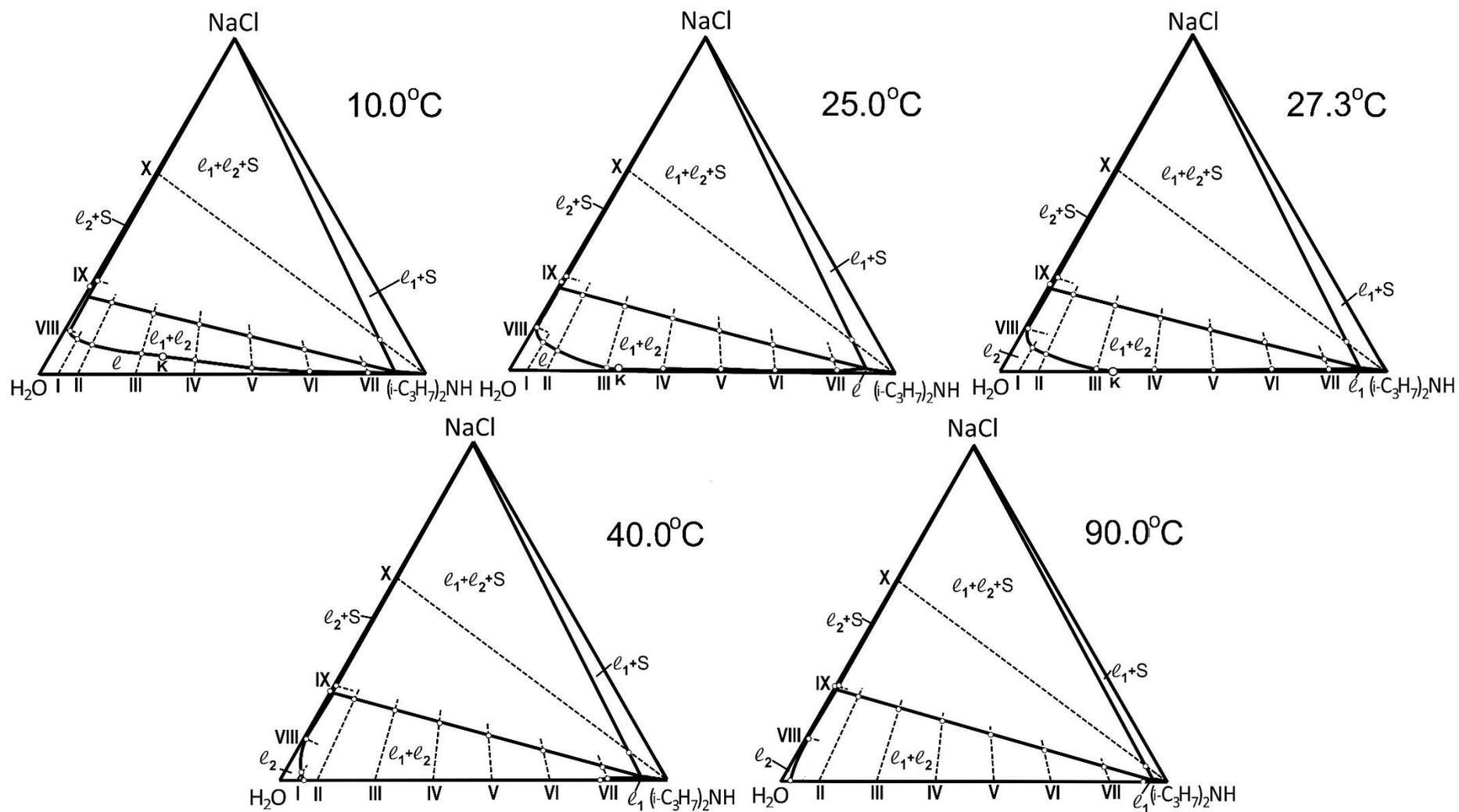


Рисунок 3.10 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 90.0°C.

В интервале 10.0-27.3°C фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника l_1+l_2+S с примыкающими к нему полем расслоения l_1+l_2 и полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S (например, изотермы при 10.0 и 25.0°C, рис. 3.10). В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диизопропиламин и при 27.3°C касается своей критической точкой этой стороны в точке К, соответствующей критическому составу двойной системы (28.98 мас. % диизопропиламина). Выше 27.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к незначительным количественным изменениям на диаграммах: площадь монотектического треугольника немного уменьшается, а поля расслоения – увеличивается (например, изотермы при 40.0 и 90.0°C, рис. 3.10).

Формиат калия – вода – диизопропиламин. В исследуемой тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин политермически в интервале 10-60°C изучены [65, 66] смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника системы. Смеси компонентов сечений I–VI характеризовались переменным содержанием формиата калия и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды: 11:89 (I), 22:78 (II), 35:65 (III), 59:41 (IV), 72:28 (V), 90:10 (VI). Смеси компонентов сечений VII–XI характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс соли и воды: 17:83 (VII), 35:65 (VIII), 78:22 (IX), 82:18 (X), 86:14 (XI).

Политермы фазовых состояний по всем сечениям рассматриваемой системы аналогичны ранее описанным в этом разделе для тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин.

Для определения зависимости критического раствора от температуры были исследованы смеси компонентов трех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 32.16:67.84; 36.89:63.11; 40.34:59.66. Критические кривые для изучаемой тройной системы (рисунок 3.11, табл. 6, приложение) начинаются при 27.3°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы, и заканчиваются при 9.6°C. Видно, что введение формиата калия в смесь критического состава двойной системы вода–диизопропиламина приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, формиат калия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и диизопропиламина, т.е. эта соль обладает высаливающим действием.

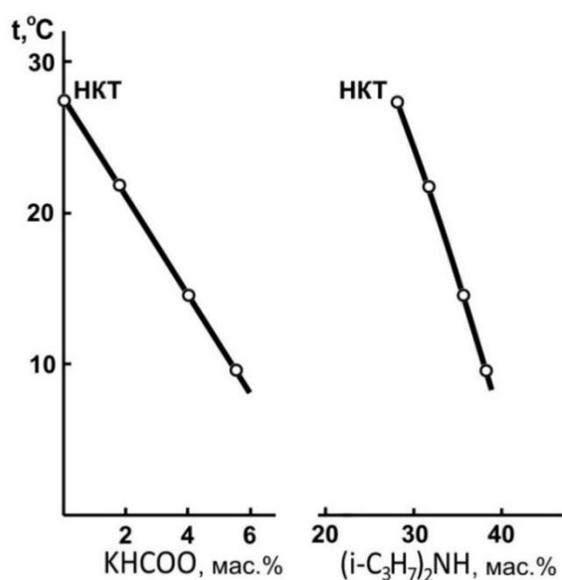


Рисунок 3.11 – Зависимости содержания формиата калия и диизопропиламина в критических растворах от температуры в системе формиат калия – вода – диизопропиламин.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые, а также данные по растворимости двойных систем вода – диизопропиламин [62] и вода – формиат калия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.12 изображены изотермы при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 60.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов представлены в таблице 7 (приложение).

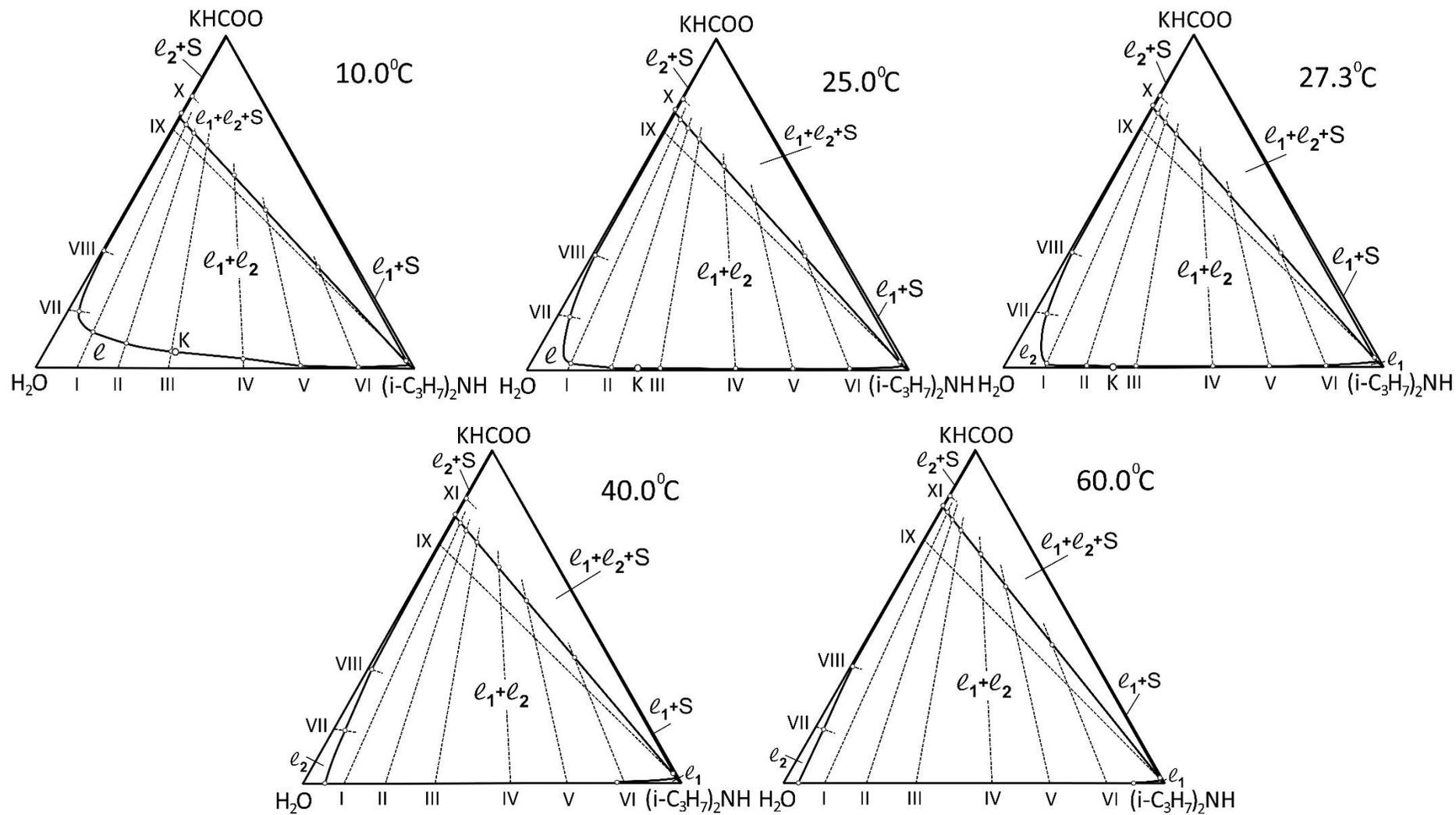


Рисунок 3.12 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы формиат калия – вода – диизопропиламин при 10.0, 25.0, 27.3, 40.0 и 60.0°C.

В интервале 10.0-27.3°C фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника l_1+l_2+S с примыкающими к нему полем расслоения l_1+l_2 и полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S (например, изотермы при 10.0 и 25.0°C, рис. 3.12). В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода–диизопропиламин и при 27.3°C касается своей критической точкой этой стороны в точке К, соответствующей критическому составу двойной системы (28.98 мас. % диизопропиламина). Выше 27.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к незначительным качественным изменениям на диаграммах: площадь монотектический треугольник уменьшается, а поля расслоения – увеличивается (например, изотермы при 40.0 и 60.0°C, рис. 3.12).

Нитрат натрия – вода – диизопропиламин. Система нитрат натрия – вода – диизопропиламин исследована изотермически методом сечений при 25°C и визуально-политермическим методом в интервале температур –17-90°C [67-69].

Результаты политермического исследования фазовой диаграммы системы ***нитрат натрия – вода – диизопропиламин.*** В исследованной тройной системе $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ политермически в интервале –17-90°C изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по девяти сечениям концентрационного треугольника системы. Смеси компонентов сечений I–VI характеризовались переменным содержанием нитрата натрия и постоянным соотношением масс диизопропиламина и воды: 12:88 (I), 25:45

(II), 42:58 (III), 59:41 (IV), 72:28 (V), 90:10 (VI). Смеси компонентов сечений VII-IX характеризовались переменным содержанием диизопропиламина и постоянным соотношением масс соли и воды: 27:73 (VII), 50:50 (VIII), 62.5:37.5 (IX).

Политермы фазовых состояний по сечениям I-VI аналогичны. В качестве примера на рисунке 3.13 изображена политерма сечения II. Она состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell+S$ ($S - \text{NaNO}_3$), расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектики $\ell_1+\ell_2+S$. С увеличением концентрации нитрата натрия температура фазового перехода $\ell \rightleftharpoons \ell_1+\ell_2$ понижается. Т.е. введение нитрата натрия в смеси воды и диизопропиламина по сечению II вызывает уменьшение их взаимной растворимости, следовательно соль обладает только высаливающим действием. Кроме того, на политерме присутствует кривая, отделяющая поля гомогенного состояния и насыщенных растворов, где твердой фазой является лёд (S_1).

Политерма фазовых состояний по сечению VIII (рисунок 3.13) состоит из четырех кривых, разделяющих следующие поля фазовых состояний: поле насыщенных растворов (ℓ_1+S и ℓ_2+S), монотектики ($\ell_1+\ell_2+S$), расслоения ($\ell_1+\ell_2$) и гомогенно-жидкого состояния (ℓ). Кривая, отделяющая поля насыщенных растворов и монотектики состоит из двух ветвей, соединяющихся в критической точке KS. Эта точка отвечает смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами нитрата натрия при -15.6°C . Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики. Смеси компонентов по сечению IX исследованы в узком температурно-концентрационном интервале с целью определения границ поля монотектики при температурах $55-95^\circ\text{C}$.

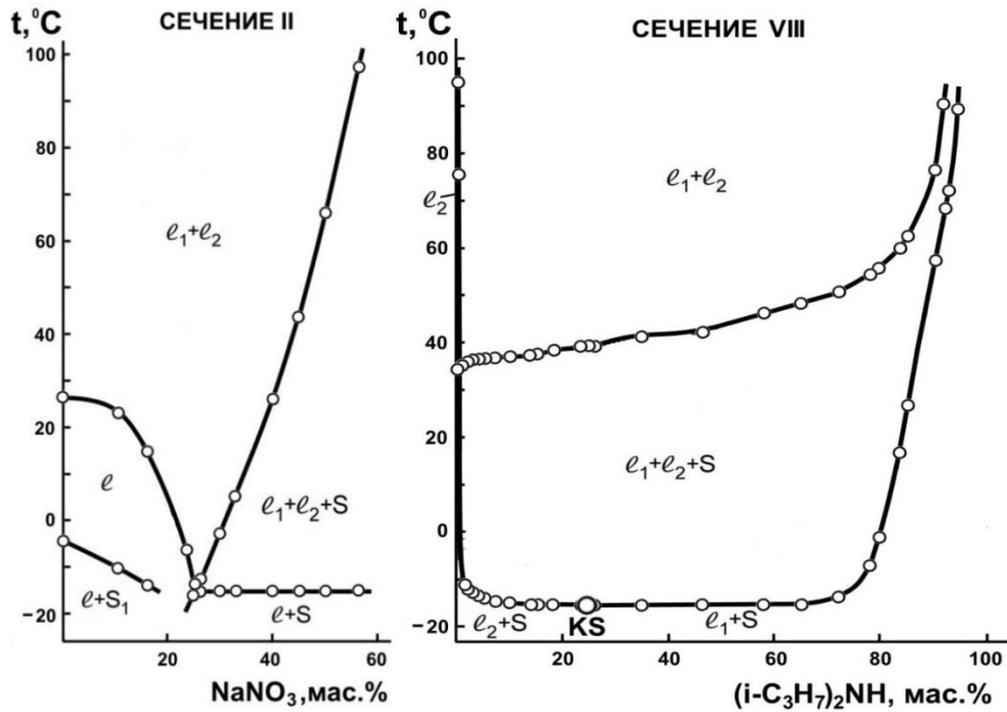


Рисунок 3.13 – Политермы фазовых состояний по сечениям II и VIII треугольника состава тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин.

Для определения зависимости критического раствора от температуры были исследованы смеси компонентов двух дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 36.72:63.28; 44.80:55.20. Критические кривые для изучаемой тройной системы (рисунок 3.14, табл. 8, приложение) начинаются при 27.3°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики (-15.6°C) в критической конечной точке KS. Видно, что введение нитрата натрия в смесь критического состава двойной системы вода–диизопропиламина приводит к понижению ее НКТР на 42.9 градуса. Таким образом, нитрат натрия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и диизопропиламин, т.е. эта соль обладает высаливающим действием.

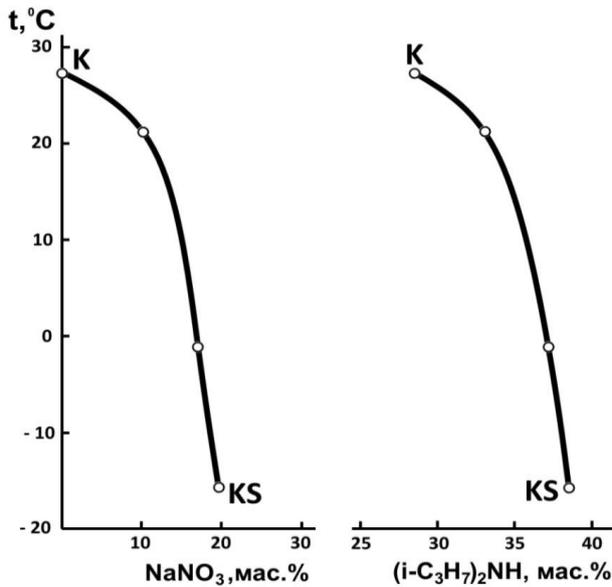


Рисунок 3.14 – Зависимости содержания нитрата натрия и диизопропиламина в критических растворах от температуры в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые, а также данные по растворимости двойных систем вода – диизопропиламин [62] и вода – нитрат натрия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построены изотермические фазовые диаграммы. Изотермы при -17.0 , -15.6 , -15.0 , -10.0 , 0.0 , 25.0 , 27.3 , 28.0 , 50.0 и 90.0°C (рис. 3.15 и 3.16), позволили выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале $-17.0 \div -15.6^\circ\text{C}$ фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$, твердой фазой которых является нитрат натрия. Кроме того, в интервале $-17.0-0.0^\circ\text{C}$ на фазовой диаграмме существует еще одно поле насыщенных растворов $\ell+S_1$, твердой фазой которых является лед (например изотерма при -17.0°C , рис. 3.15). При -15.6°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния KS, отвечающая равновесию критической жидкой фазы K с кристаллами соли S; графически найден состав критической конечной точки K (19.50 мас.% NaNO_3 , 41.99 мас.% H_2O , 38.51 мас.% $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$) (изотерма при -15.6°C , рис. 3.15). Температура -15.6°C является температурой начала расслаивания в тройной системе.

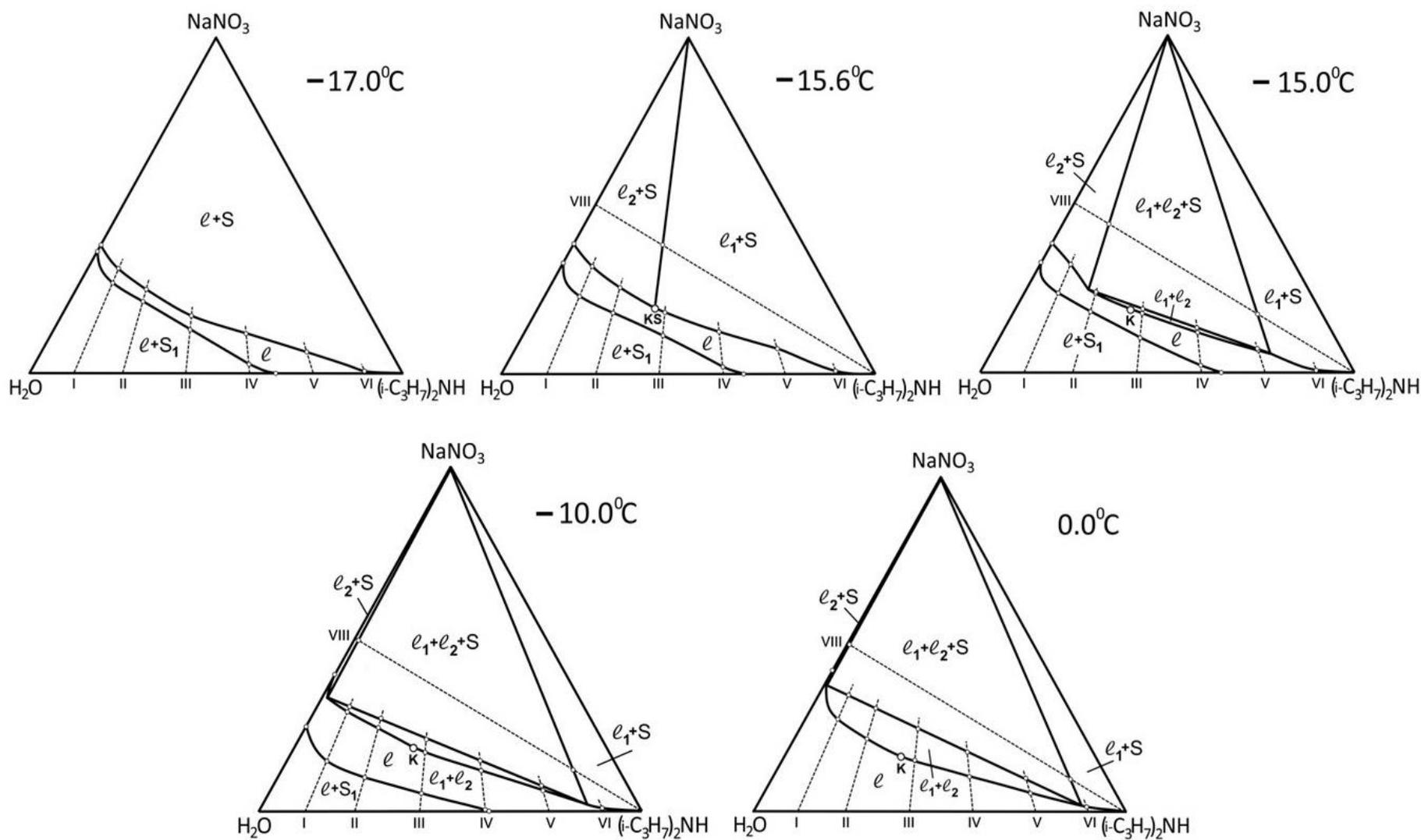


Рисунок 3.15 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при -17.0 , -15.6 , -15.0 , -10.0 и 0.0°C .

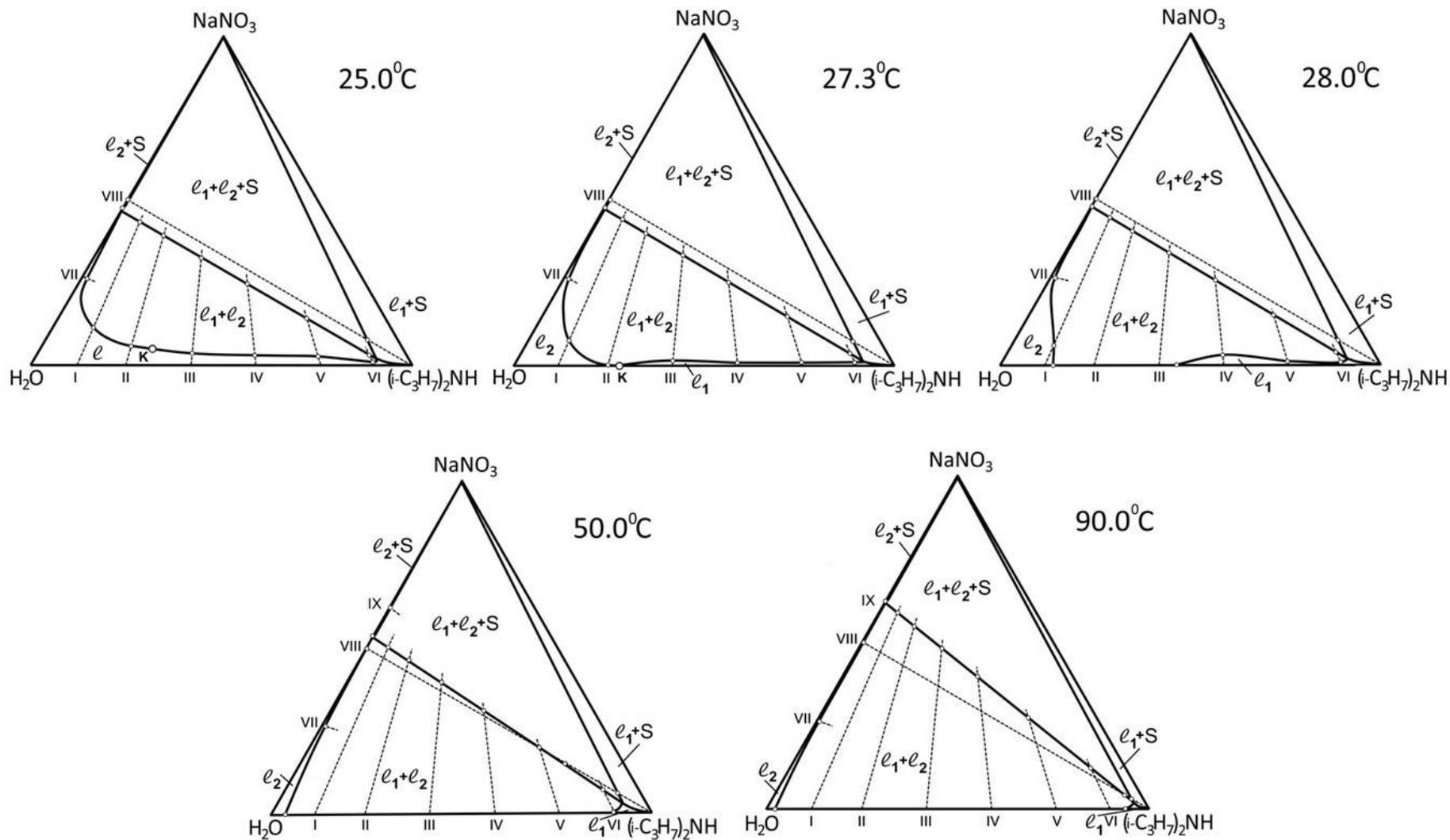


Рисунок 3.16 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0, 27.3, 28.0, 50.0 и 90.0°C.

С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями расслоения $\ell_1+\ell_2$ и насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S . Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале $-15.6-27.3^\circ\text{C}$ (например, изотермы при -15.0 , -10.0 , 0.0 и 25.0°C , рис. 3.15 и 3.16). По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода – диизопропиламин и при 27.3°C касается своей критической точкой К этой стороны в точке, соответствующей критическому составу двойной системы (изотерма на рис. 3.16). Выше 27.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и диизопропиламина. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к качественным изменениям на диаграммах: площадь монотектический треугольника уменьшается, а поля расслоения – увеличивается (например, изотермы при 28.0 , 50.0 и 90.0°C , рис. 3.16).

Результаты изотермического исследования фазовой диаграммы системы *нитрат натрия – вода – диизопропиламин*. В системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25°C были измерены показатели преломления жидких фаз смесей компонентов по шести сечениям треугольника состава. Смеси компонентов I–IV сечений характеризовались переменным содержанием нитрата натрия и постоянным для каждого сечения соотношением масс диизопропиламина и воды: 15:85(I), 35:65(II), 50:50(III), 65:35(IV). Смеси компонентов V и VI сечений характеризовались переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс соли и амина: 25:75 (V) и 50:50 (VI).

Функциональные кривые I–IV сечений (табл.10, приложение), построенные по показателям преломления органических ℓ_1 и водных ℓ_2 фаз смесей компонентов, показаны на рис. 3.17. Они состоят из нескольких

ветвей, относящихся к различным фазовым состояниям системы: гомогенному l , двухфазному жидкому l_1+l_2 и монотектическому l_1+l_2+S . Ветвь, отвечающая монотектическому состоянию смесей, представляет собой отрезок прямой, параллельный оси концентраций; показатели преломления жидких фаз монотектики равны: $n_D^{25}(l_2)=1.3900$, $n_D^{25}(l_1)=1.4000$.

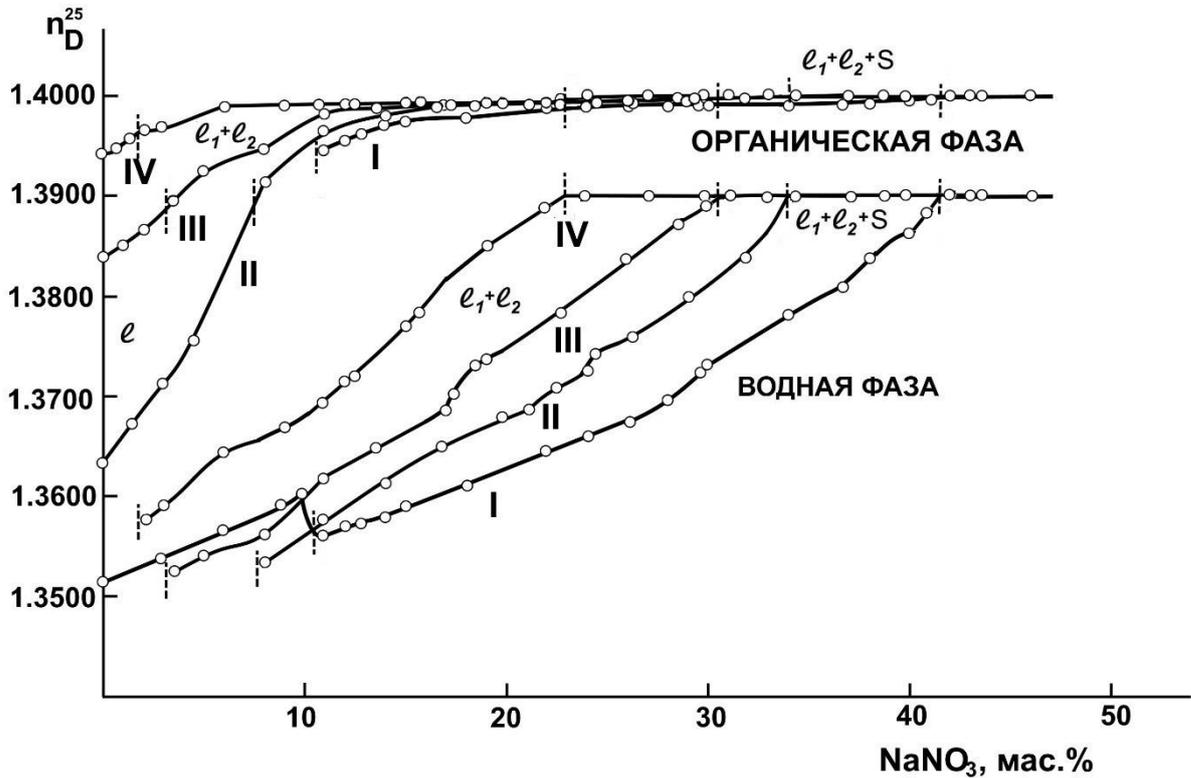


Рисунок 3.17 – Функциональные кривые сечений I–IV тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C.

Функциональные кривые V и VI сечений (табл. 11, приложение), представлены на рисунке 3.18. Они состоят из двух ветвей, относящихся к насыщенному состоянию смесей l_1+S и монотектическому l_1+l_2+S . По ветвям функциональных кривых этих сечений, относящихся к насыщенному состоянию смесей l_1+S , построили ноды 14–17 (табл.12, приложение) поля насыщенных растворов l_1+S (рис. 3.19). Нода 14 является второй предельной стороной монотектического треугольника l_1+l_2+S . Как видно из рисунка 3.19, все ноды пересекаются в вершине треугольника состава,

соответствующей нитрату натрия. Это означает, что твердой фазой насыщенных растворов является индивидуальная соль.

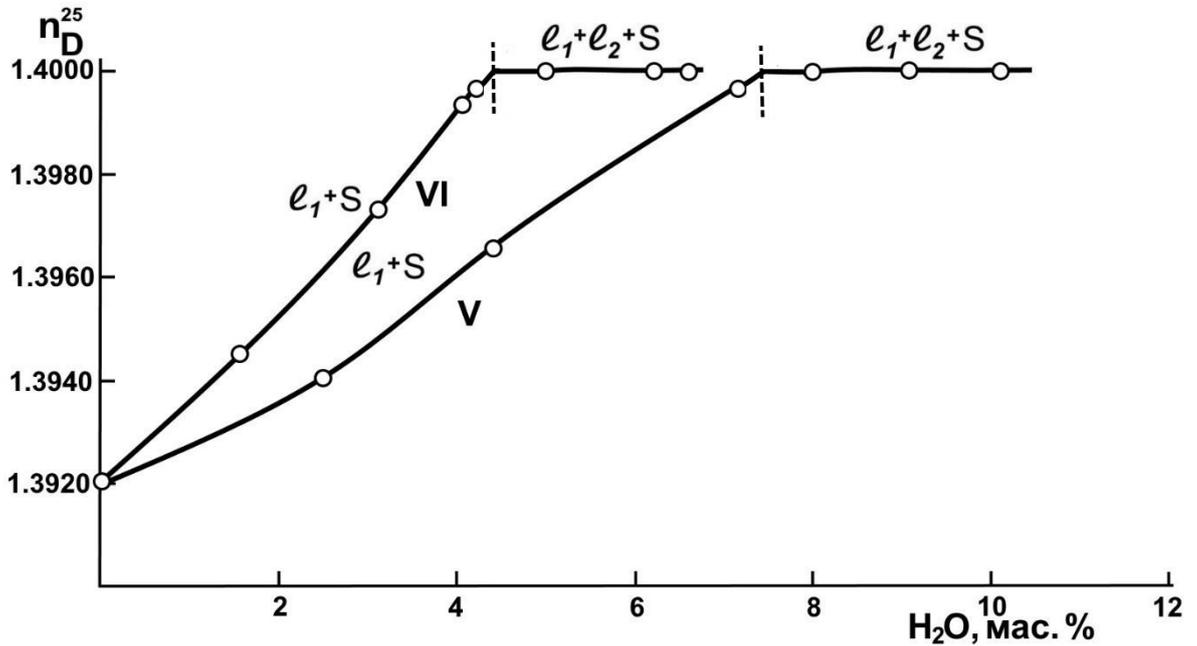


Рисунок 3.18 – Функциональные кривые сечений V и VI тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C.

На изотермической диаграмме, построенной на основе политермических данных тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин, представленной в этом разделе на полях расслоения l_1+l_2 и насыщенных растворов l_1+S построены ноды. Для построения нод поля расслоения на функциональных кривых водной фазы по сечениям I–IV (рис. 3.17) выбрали определенные значения показателей преломления. Данные для построения нод приведены в таблице 13 (приложение). На концентрационной диаграмме (рис. 3.19) на поле расслоения l_1+l_2 построили тринадцать нод (1–13), причем нода 1 является предельной стороной монотектического треугольника l_1+l_2+S . Затем графически определили составы равновесных жидких фаз в исследуемой тройной системе при 25.0°C (табл.14, приложение).

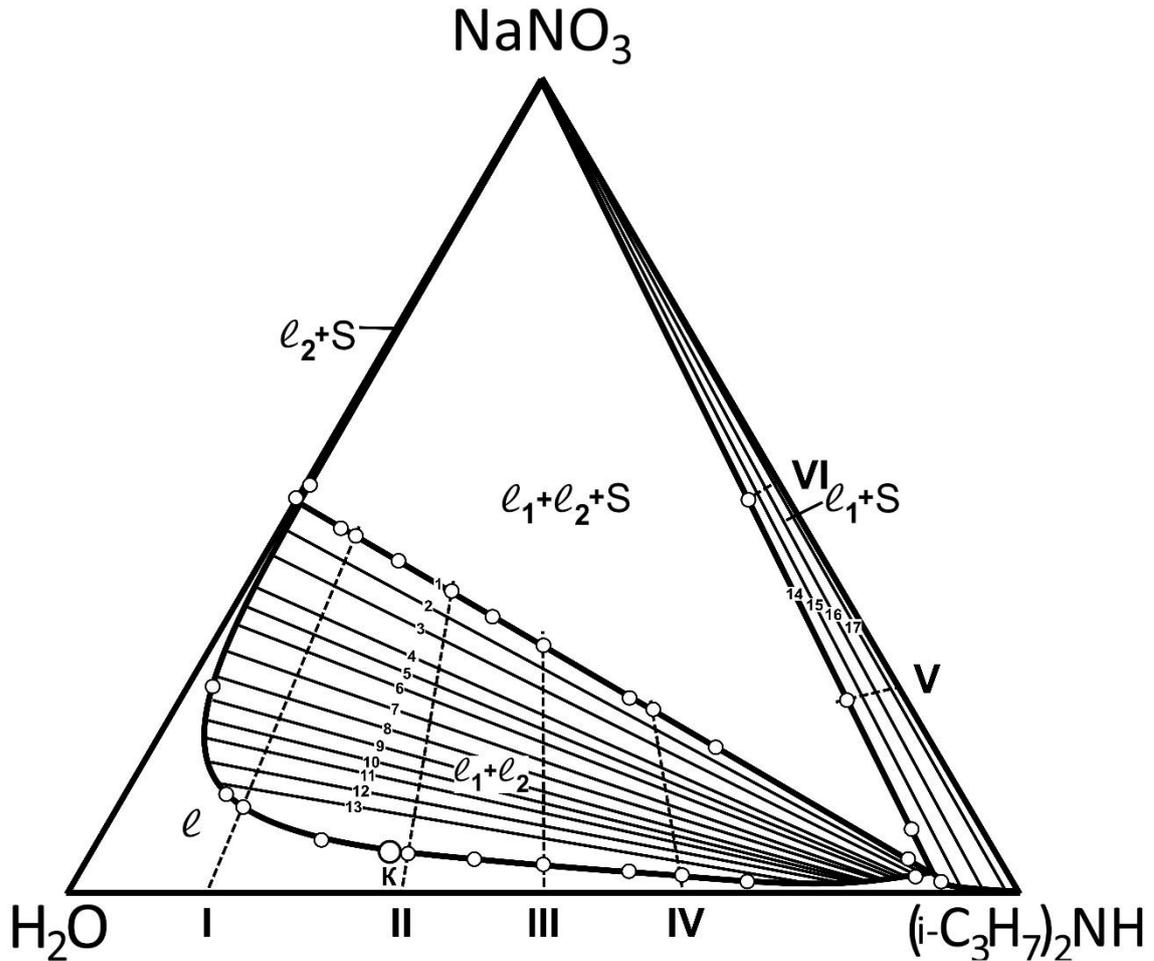


Рисунок 3.19 – Диаграмма растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C.

Эффект высаливания диизопропиламина из водных растворов определяется отношением содержания диизопропиламина в равновесных жидких фазах для смеси данного состава при введении определенного количества соли. Очевидно, эффект высаливания будет максимальным для любой смеси воды и диизопропиламина, подвергающейся расслаиванию, при введении такого количества соли, чтобы достигнуть предельной ноды монотектического равновесия. Составы равновесных жидких фаз предельной ноды монотектического состояния, определённые изотермическим методом сечений, совпали с результатами политермического исследования.

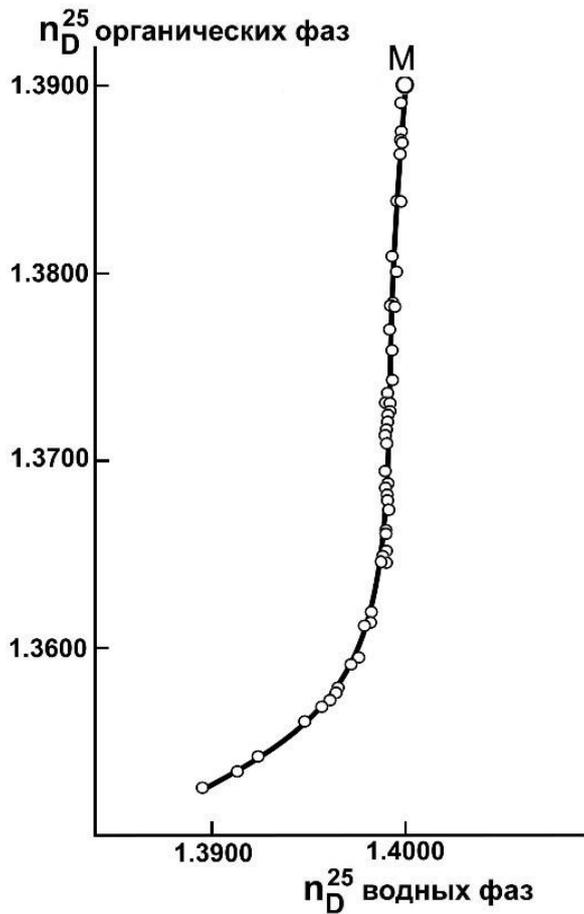


Рисунок 3.20 – Кривая соответствия системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C.

На рисунке 3.20 представлена кривая соответствия, построенная по значениям показателя преломления жидких фаз сечений I-IV и свидетельствующая об установлении двухжидкофазного равновесия в системе (раздел 2.2.2). Она начинается в точке М, отвечающей показателям преломления жидких фаз монотектики l_1+l_2+S .

Кривая распределения диизопропиламина между равновесными водной и органической фазами показана на рисунке 3.21. Она начинается в точке, отвечающей соотношению концентраций диизопропиламина в жидких фазах монотектического состояния l_1+l_2+S . Из рисунка 3.21 видно, что диизопропиламин преимущественно распределяется в органическую фазу. Таким образом, нитрат натрия можно использовать в качестве высаливателя диизопропиламина из его водных растворов при 25.0°C.

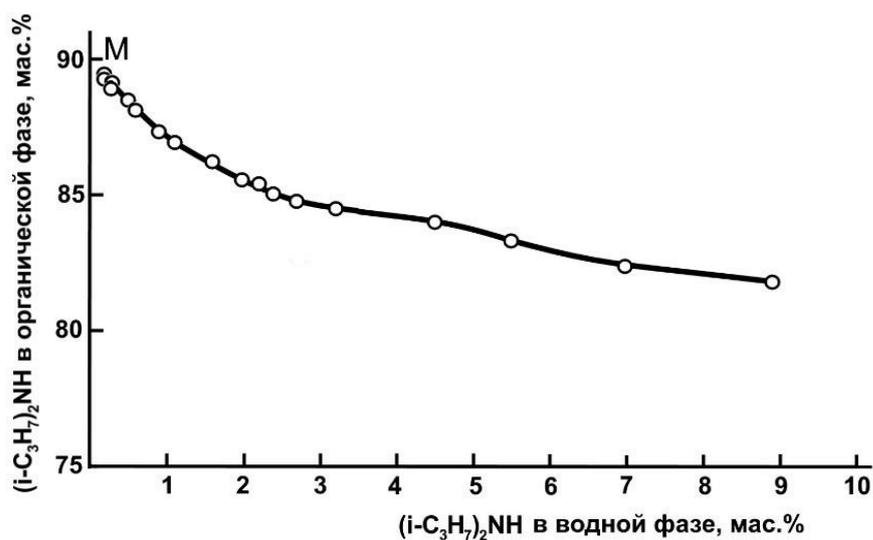


Рисунок 3.21 – Кривая распределения диизопропиламина в системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C.

Таким образом, диаграмма растворимости системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C (рис. 3.3.1) относится к диаграммам тройных систем с высаливанием. Критическая точка К области расслоения обращена к двойной системе вода – диизопропиламин и располагается почти на касательной к бинодальной кривой, проведенной из вершины концентрационного треугольника, отвечающей диизопропиламину. Ноды идут расходящимся веером в сторону двойной системы нитрат натрия – вода. В соответствии с концепцией о преобладающем взаимодействии компонентов Р. В. Мерцлина [92] эти топологические признаки указывают на преобладающий характер взаимодействия компонентов в двойной системе нитрат натрия – вода.

Иодид калия – вода – диизопропиламин. Визуально-политермическим методом нами впервые изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по четырнадцати сечениям треугольника состава тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C.

Смеси компонентов по сечениям I–XII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11:89 (I),

18:72 (II), 23:77 (III), 27:73 (IV), 31:69 (V), 36:64 (VI), 40:60 (VII), 45:55 (VIII), 50:50 (IX), 62:38 (X), 74:26 (XI), 85:15 (XII). Смеси компонентов по сечениям II, IV, V, VII и XIII исследовались для уточнения границ поля расслоения. Сечение XIII характеризовалось переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды: 46:54. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению XIV треугольника состава, которое также характеризовалось переменным содержанием амина и постоянным отношением масс йодида калия и воды: 67:33.

Политермы фазовых состояний по сечениям I, III, VI, IX-XII аналогичны. В качестве примера рассмотрим политерму по сечению III рисунок 3.22. Каждая из них состоит из четырех кривых, которые сходятся в одной точке и отделяют друг от друга четыре поля фазовых состояний: гомогенно – жидкого состояния ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$, монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ (S – KI) и насыщенных растворов $\ell+S$. Интересно отметить, что линия, разделяющая поля гомогенно-жидкого состояния и расслоения на политермах проходит через максимум. Введение иодида калия вначале приводит к увеличению растворимости двух жидких фаз (всаливанию) в то время, как с дальнейшим повышением концентрации соли наблюдается заметное снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть эффект высаливания. Политерма сечения XIV (рис. 3.22) состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS. Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами иодида калия (S) при 4.8°C. Эта температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики.

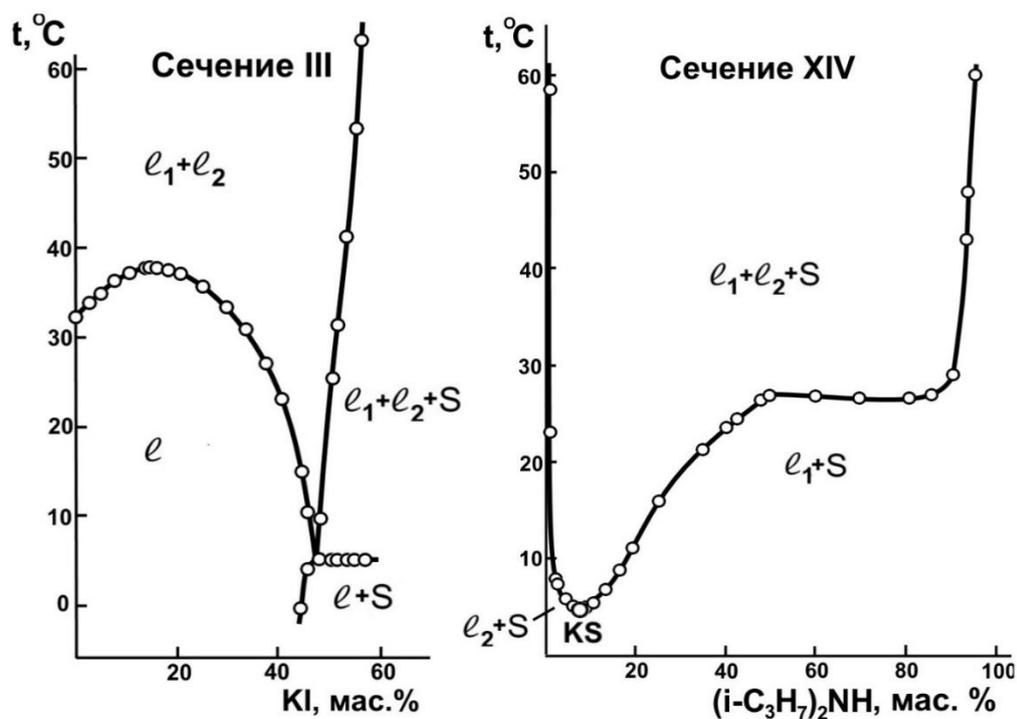


Рисунок 3.22 – Политермы фазовых состояний по сечениям III и XIV треугольника состава тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были изучены смеси компонентов по ряду дополнительных сечений треугольника состава: 19.47:80:53, 20.03:79.97, 21.51:78.49, 22.99:77.01, 27.00:73.00, 29.08:70.92, 30.99:69.01. Критические кривые для изучаемой тройной системы (рисунок 3.23, таблица 15, приложение) начинаются при 27.3°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики (4.8°C) в критической конечной точке KS. Установлено, что введение иодида калия в смесь критического состава двойной системы вода – диизопропиламин приводит вначале к повышению критической температуры от 27.3 (НКТР) до 37.6°C, а при концентрации более 16 мас. % соли – к ее резкому снижению вплоть до температуры образования критической ноды монотектического состояния KS

(4.8°C). Это указывает на переход от всаливающего действие иодида калия к высаливающему при повышении его концентрации в растворах.

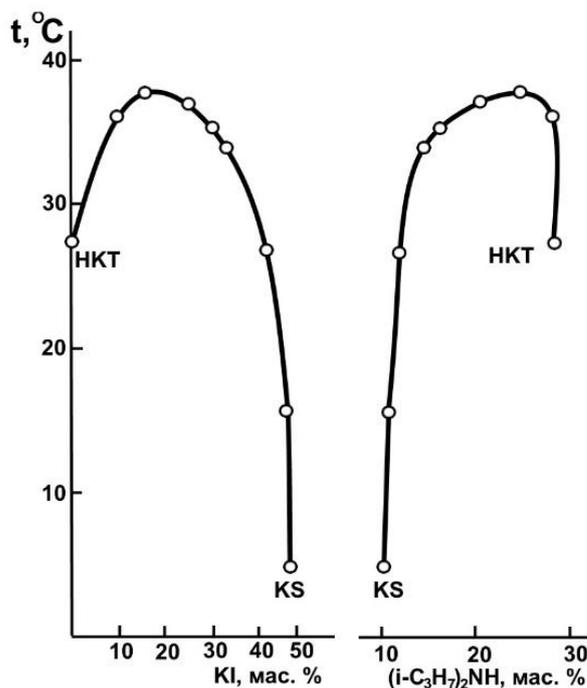


Рисунок 3.23 – Зависимости содержания иодида калия и диизопропиламина в критических растворах от температуры в тройной системе иодид калия – вода – диизопропиламин.

На основе полученных политермических данных была графически определена растворимость компонентов в изучаемой тройной системе при 0.0, 4.8, 15.0, 25.0, 27.3, 35.0, 37.0, 37.6, 40.0 и 60.0°C (таблица 16, приложение) и построены изотермические фазовые диаграммы (рис 3.24 и 3.25). При построении изотерм были использованы литературные данные по растворимости иодида калия в воде [58] и диизопропиламина в воде [62].

В интервале 0.0-4.8°C фазовая диаграмма характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$, твердой фазой которых является иодид калия (изотерма при 0°C рис. 3.24). На изотерме при 4.8°C (рис. 3.24) на поле насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния KS, отвечающая равновесию критической жидкой фазы К с кристаллами соли S. Температура 4.8°C является температурой начала расслаивания в тройной системе.

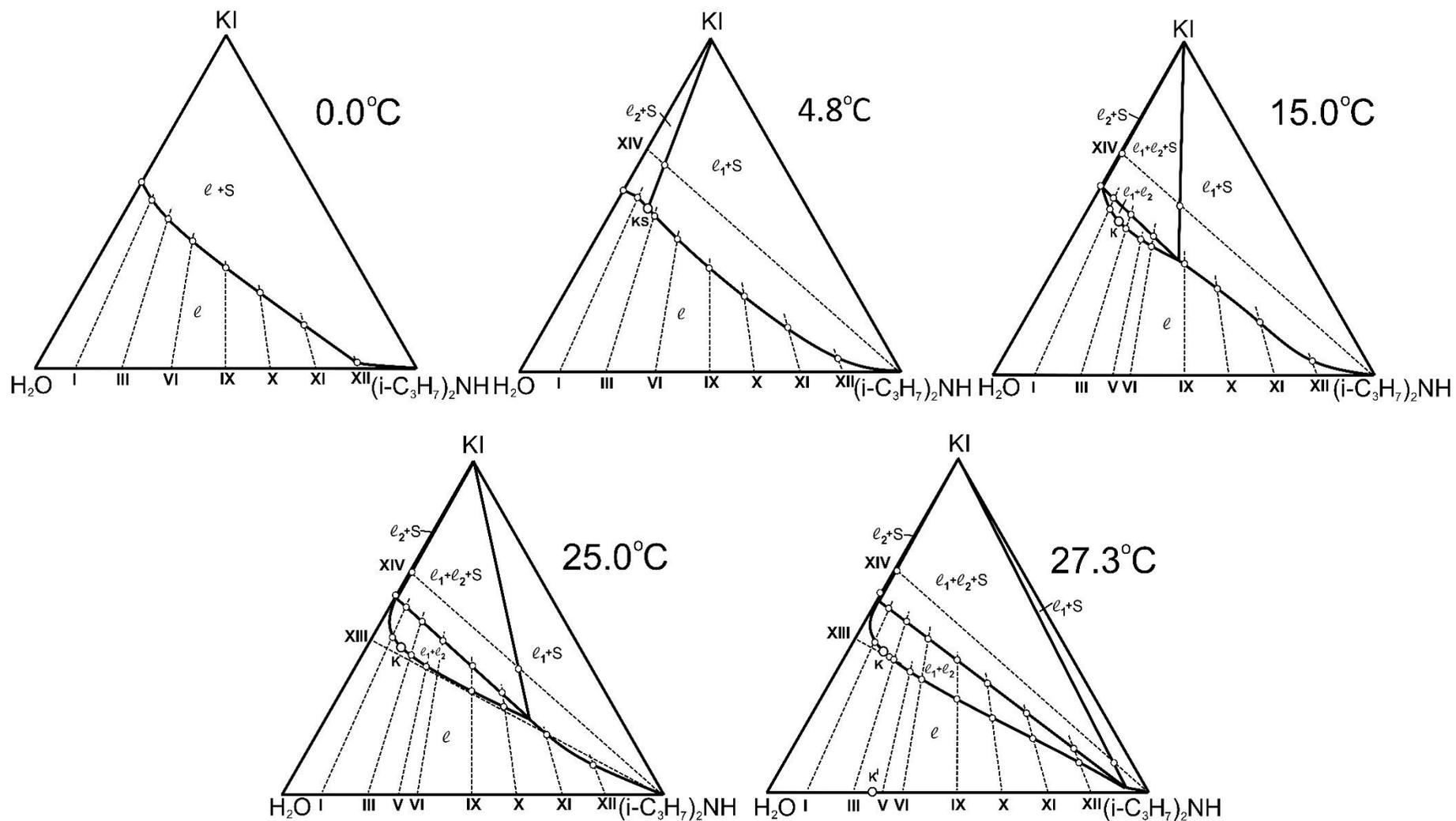


Рисунок 3.24 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин при 0.0, 4.8, 15.0, 25.0 и 27.3°C.

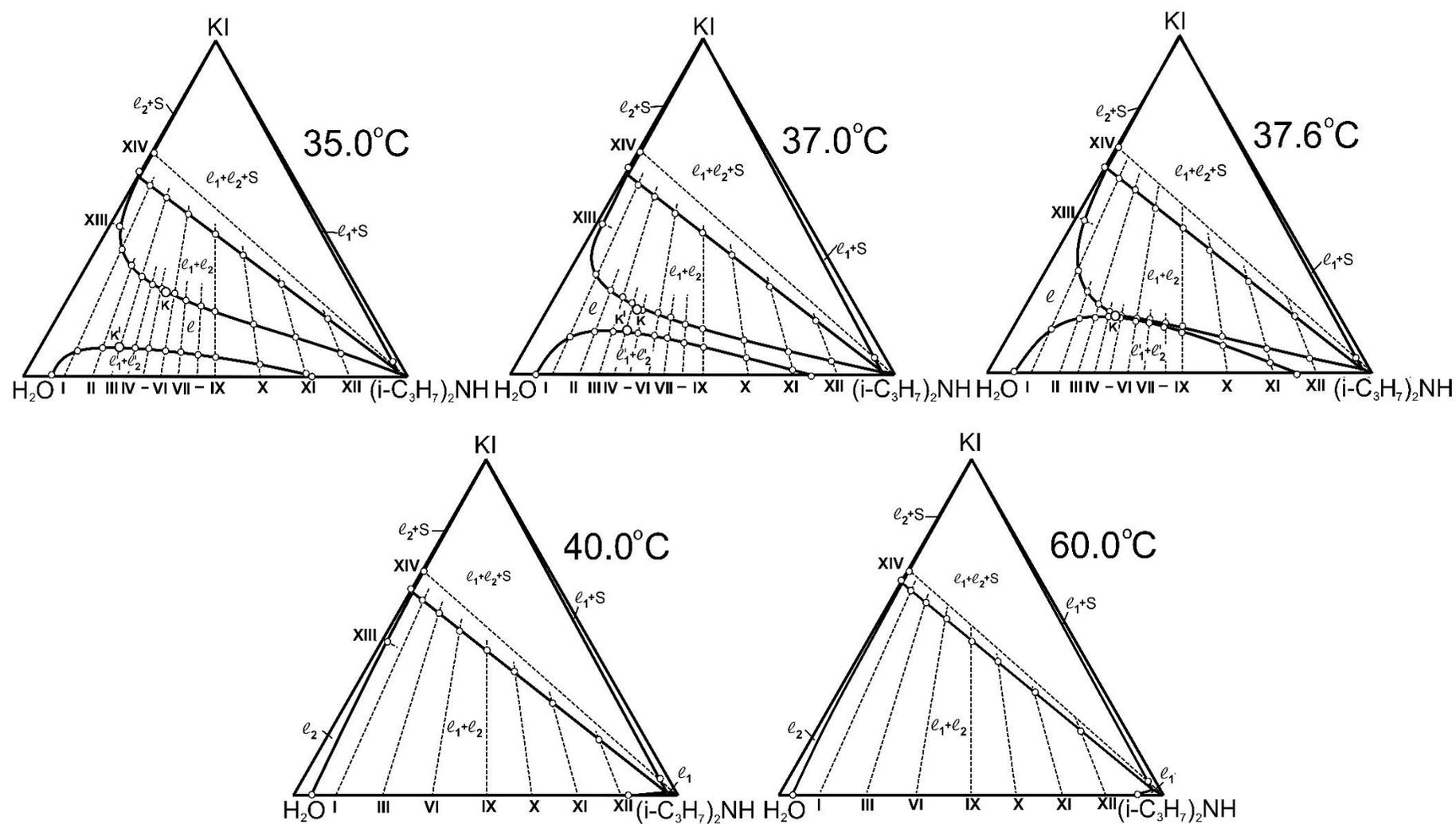


Рисунок 3.25 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин при 35.0, 37.0, 37.6, 40.0 и 60.0°C.

С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями расслоения $\ell_1+\ell_2$ и насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S (например, как на изотерме при 15.0°C). Такой набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы, осуществляется в интервале $4.8-27.3^\circ\text{C}$. На изотерме при 27.3°C (рис. 3.24) на стороне концентрационного треугольника вода – диизопропиламин появляется критическая точка K' , отвечающая критическому составу двойной жидкостной системы. В интервале $35.0-37.6^\circ\text{C}$ изотермическая фазовая диаграмма характеризуется наличием двух изолированных полей расслоения ($\ell_1+\ell_2$ и $\ell'_1+\ell'_2$, изотермы при 35.0 , 37.0 , 37.6°C , рис. 3.25), что подтверждает наше предположение о всаливающем-высаливающим действии иодида калия на водно-аминовые смеси. Введение иодида калия в гетерогенные смеси двойной системы вода – диизопропиламин приводит к их гомогенизации, так как при невысоких концентрациях соль оказывают сильное всаливающее действие. Известно, что большие по размерам ионы K^+ и I^- при относительно небольших их концентрациях разрыхляют структуру воды [141, 142], способствуя гомогенизации водно-органического раствора. Дальнейшее введение иодида калия в трехкомпонентные смеси снова приводит к их расслаиванию. Очевидно, значительные концентрации соли оказывают высаливающее действие на водно-диизопропиламиновые растворы за счет разрушения структуры гомогенных трехкомпонентных смесей [51]. При повышении температуры всаливающий эффект соли ослабевает и на изотерме при 37.6°C (рис. 3.25) наблюдается касание полей расслоения критическими точками. С дальнейшим повышением температуры происходит слияние этих полей, появляется единое поле расслоения как, например, на изотермах при 40.0 и 60.0°C (рис. 3.25).

3.3.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с диизопропиламином

Для количественной оценки эффекта высаливания диизопропиламина из его водных растворов под действием исследованных солей графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах и рассчитаны коэффициенты распределения K_p (табл. 17-20, приложение). В качестве примера для сравнения в таблице 3.1 представлены некоторые значения содержания амина в водной и органической фазах, а также значение K_p при трех температурах. K_p рассчитывали, как отношение концентраций диизопропиламина в органической и водной фазах монотектического состояния по формуле (2.2.3.1).

Зависимость K_p диизопропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры представлена на рисунке 3.26. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина [121] и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения K_p диизопропиламина во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что все изученные соли являются весьма эффективными высаливателями данного растворителя. Судя по значению K_p , хлорид натрия оказывает хорошее высаливающее на водно-аминовые растворы, однако по сравнению с формиатом калия и нитратом натрия он менее эффективен. Это можно объяснить меньшей растворимостью NaCl в водно-органических смесях. Несмотря на это, хлорид натрия является более доступным и дешёвым веществом для промышленного применения. Очевидно, более низкие значения коэффициента распределения в системе иодидом калия связаны с всаливающим действием этой соли на водно-аминовые растворы при температурах ниже 27°C. С повышением температуры всаливающее действие соли переходит в высаливающее, что приводит к значительному увеличению коэффициента распределения.

Таблица 3.1

Влияние различных факторов (растворимость солей, радиусы ионов) на высаливающее действие солей (концентрация амина в водной и органической фазе и K_p) в тройных системах соль – вода – диизопропиламин

Система	Температурный интервал исследования, °С	Температура, °С	Содержание амина в водной фазе, мас. %	Содержание амина в органической фазе, мас. %	K_p	Растворимость соли в воде, мас. %	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм
NaCl – H ₂ O – (i-C ₃ H ₇) ₂ NH	10-90	10.0	0.8	90.6	113	26.29	0.095 [143]	0.181 [143]
		25.0	0.5	91.6	182	26.43		
		40.0	0.3	93.2	310	26.65		
NaNO ₃ – H ₂ O – (i-C ₃ H ₇) ₂ NH	–17-90	10.0	0.1	54.0	540	44.7	0.095 [143]	0.189 [142]
		25.0	0.1	89.0	890	47.6		
		50.0	0.1	94.3	943	52.8		
KHCOO – H ₂ O – (i-C ₃ H ₇) ₂ NH	10-60	10.0	0.1	96.5	965	77.3	0.133 [143]	0.158 [142]
		25.0	0.1	98.5	985	78.4		
		40.0	0.1	99.1	991	80.5		
KI – H ₂ O – (i-C ₃ H ₇) ₂ NH	0-60	15.0	0.9	32.5	36	57.0	0.133 [143]	0.216 [143]
		25.0	0.8	54.1	68	59.7		
		40.0	0.3	96.0	320	61.5		

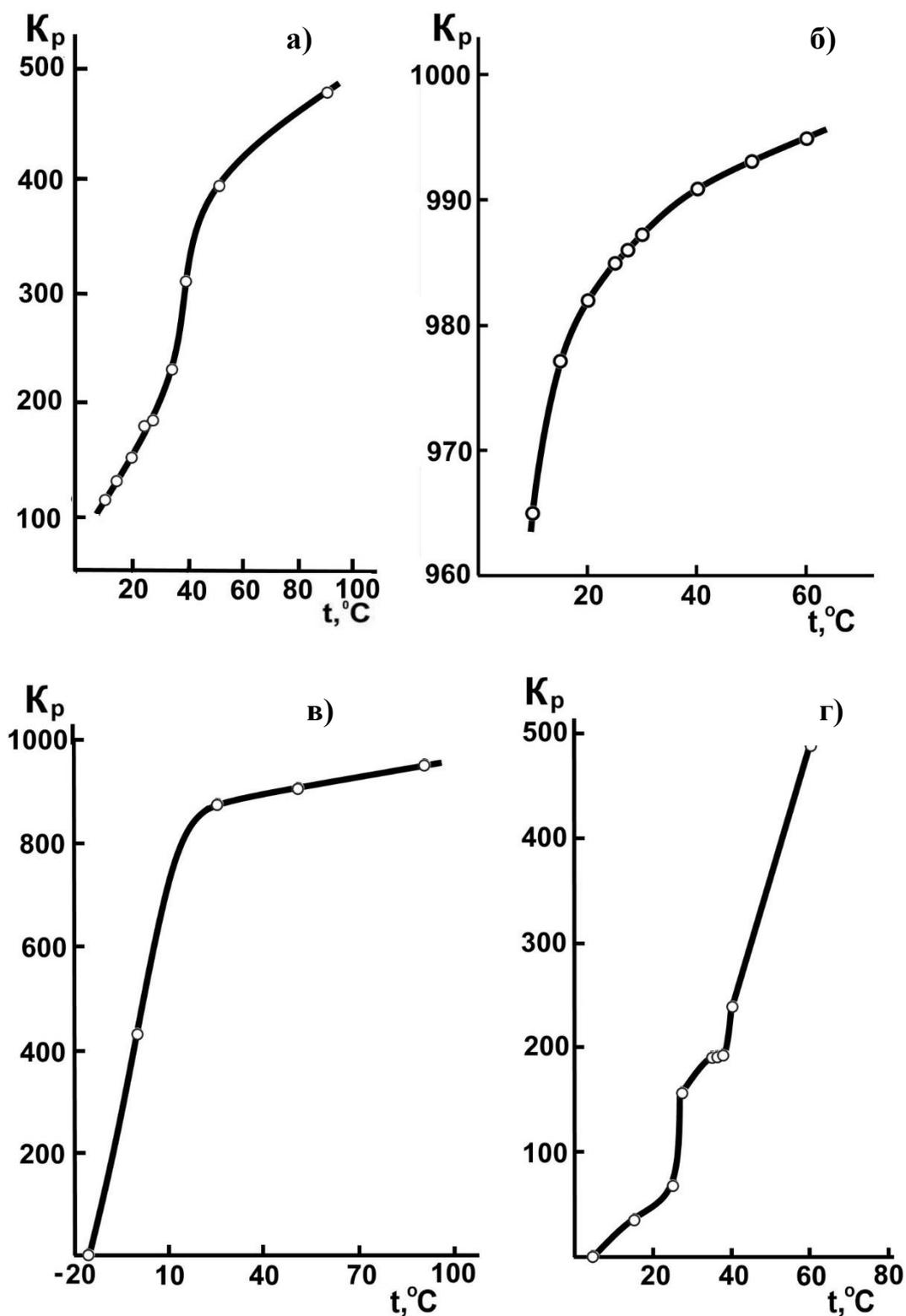


Рисунок 3.26 – Зависимость коэффициента распределения K_p диизопропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах хлорид натрия – вода – диизопропиламин (а), формиат калия – вода – диизопропиламин (б), нитрат натрия – вода – диизопропиламин (в) и иодид калия – вода – диизопропиламин (г).

Для оценки правильности графического определения составов равновесных жидких фаз монотектики был проведён их анализ на содержание диизопропиламина. Отбор фаз проводили при температуре 30°C и анализировали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием (ГХ-МС) в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин. Установлено, что данные, полученные графическим методом (содержание амина в водной фазе было 0.1 мас.%, в органической фазе – 89.3 мас.%) в пределах погрешности совпали с результатами ГХ-МС (содержание амина в водной фазе составило 0.1 мас.%, в органической фазе – 89.2 мас.%).

Установлено, что эффект высаливания диизопропиламина из водных растворов увеличивается с повышением температуры и уменьшением радиуса катиона или аниона соли в ряду однотипных солей. Впервые обнаружено, что указанная закономерность не подтверждается на системе с хлоридом натрия, видимо, вследствие небольших значений растворимости и температурного коэффициента растворимости этих солей в воде и водно-аминовых растворах. Высокое содержание диизопропиламина в органической фазе всех исследованных тройных систем позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов без применения дистилляции.

3.4. Системы соль – вода – дипропиламин

Хлорид натрия – вода – дипропиламин. Визуально-политермическим методом впервые нами [64] изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника состава тройной системы хлорид натрия – вода – дипропиламин в интервале от 0.0 до 60.0°C.

Смеси компонентов по сечениям I–VII характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 5:95 (I), 10:90

(II), 25:75 (III), 40:60 (IV), 55:45 (V), 70:30 (VI), 85:15 (VII). Для определения положения сторон монотектического треугольника на треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям IX и X треугольника состава, которые характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс хлорида натрия и воды – 28:72 (IX), 60:40 (X). Политермы фазовых состояний по всем сечениям рассматриваемой системы аналогичны тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин ранее описанной в этом разделе.

Политермы фазовых состояний системы, а также данные по растворимости в двойных систем вода – дипропиламин [77] и вода – хлорид натрия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермические фазовые диаграммы. На рисунке 3.27 изображены изотермы фазовых состояний при пяти температурах 0.0, 10.0, 25.0, 40.0, 60.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов представлены в таблице 21 (приложение).

В интервале 0.0-60.0°C фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ и полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гетерогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь незначительными количественными изменениями: площадь монотектического треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

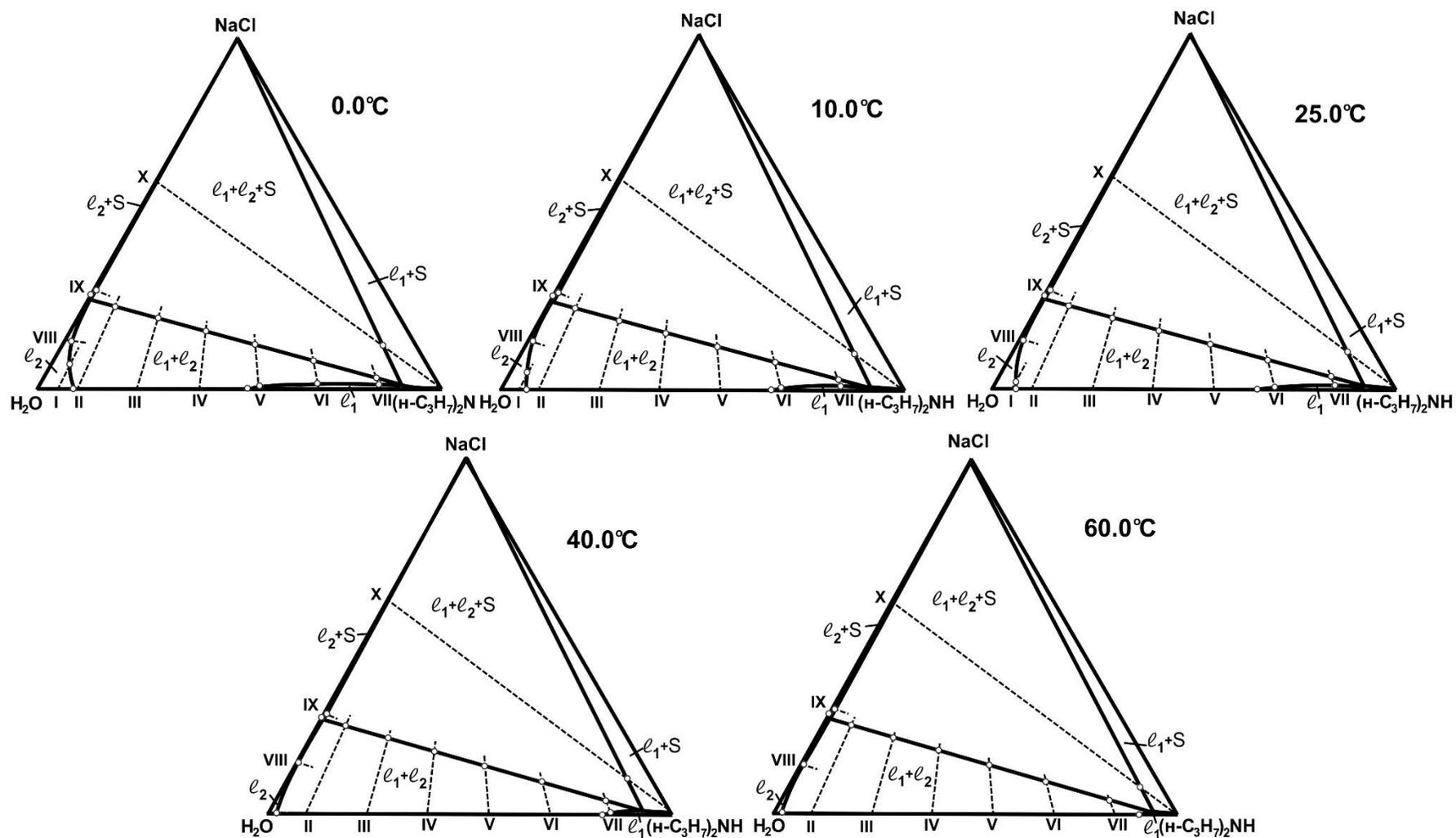


Рисунок 3.27 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы хлорид натрия – вода – дипропиламин при температурах 0.0, 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C.

Формиат натрия – вода – дипропиламин. Визуально-политермическим методом впервые нами изучены [70] фазовые равновесия в смесях компонентов по девяти сечениям треугольника состава тройной системы формиат натрия – вода – дипропиламин в интервале от 30.0 до 60.0°C. В указанном температурном интервале формиат натрия представлял собой безводную соль. При температурах ниже 27.9°C (раздел 3.1.1.1) существует дигидрат и тригидрат формиата натрия.

Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 18:82 (I), 30:70 (II), 45:55 (III), 57:43 (IV), 70:30 (V), 85:15 (VI). Смеси компонентов по сечениям VII–IX характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс формиата натрия и воды – 15:85 (VII), 30:70 (VIII), 56:44 (IX). Смеси компонентов по сечениям VII и VIII исследовали в узком концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению IX треугольника состава. Политермы фазовых состояний по всем сечениям рассматриваемой системы аналогичны тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин, ранее описанной в этом разделе.

Политермы фазовых состояний, а также данные по растворимости двойных систем вода – дипропиламин [77] и вода – формиат натрия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.28 изображены изотермы фазовых состояний при 30.0, 40.0, 50.0 и 60.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов представлены в таблице 22 (приложение).

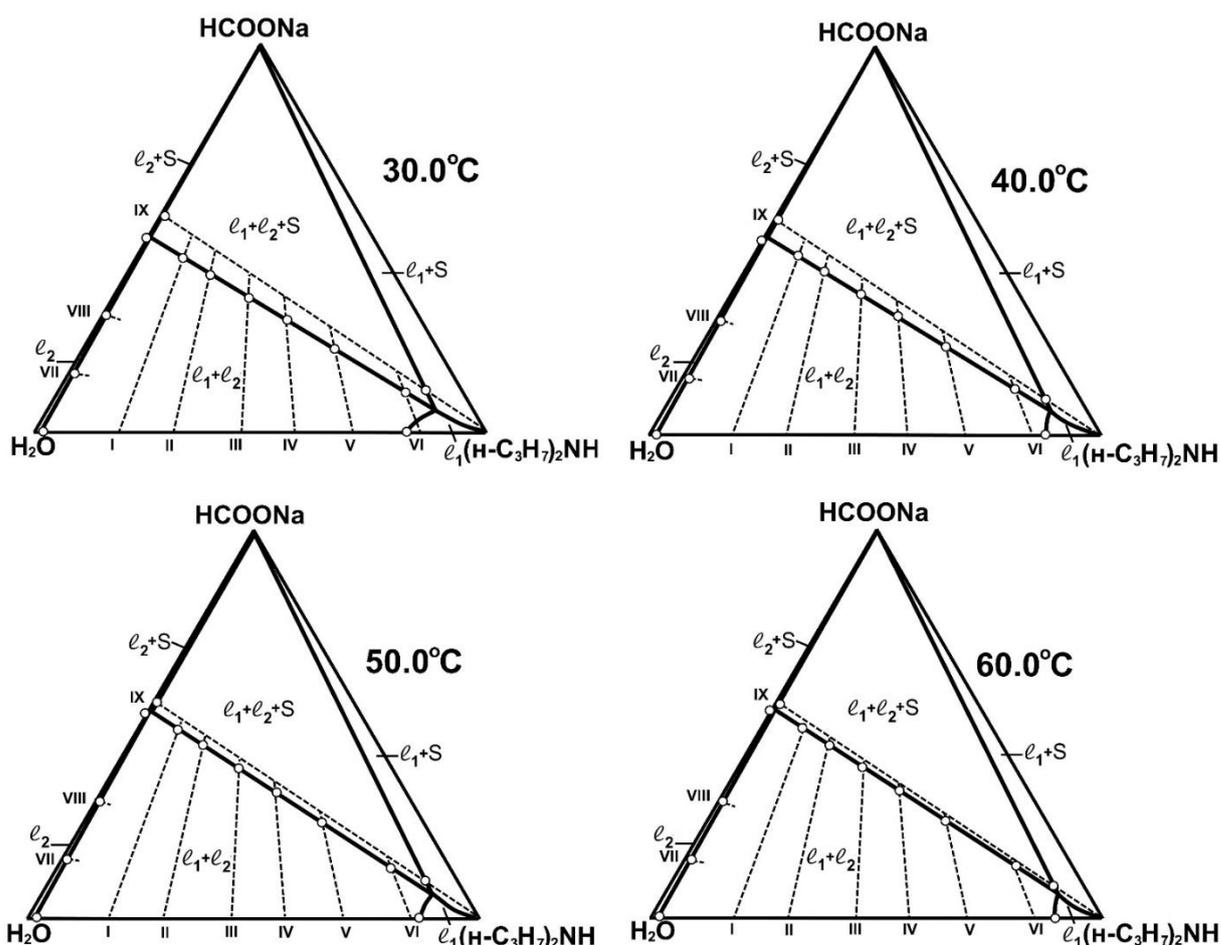


Рисунок 3.28 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы формиат натрия – вода – дипропиламин при температурах 30.0, 40.0, 50.0 и 60.0°C.

В интервале 30.0-60.0°C фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника l_1+l_2+S с примыкающим к нему полем расслоения l_1+l_2 и полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S . В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гетерогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь незначительными количественными изменениями: площадь монотектический треугольника уменьшается, а поле расслоения – увеличивается. Такое фазовое поведение изучаемой системы можно объяснить небольшим температурным коэффициентом растворимости соли в воде и водно-органических растворах.

Формиат калия – вода – дипропиламин. Визуально-политермическим методом впервые нами изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по

десяти сечениям треугольника состава тройной системы формиат калия – вода – дипропиламин в интервале от 10.0 до 60.0°C.

Смеси компонентов по сечениям I–VI характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11:89 (I), 22:78 (II), 35:65 (III), 55:45 (IV), 70:30 (V), 85:15 (VI). Смеси компонентов по сечению VII–X характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс формиата калия и воды – 15:85 (VII), 78:22 (VIII), 84:16 (IX), 86:14 (X). Смеси компонентов по сечениям VIII–X треугольника состава были изучены для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах. Политермы фазовых состояний по всем сечениям рассматриваемой системы аналогичны тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин ранее описанной в этом разделе.

Политермы фазовых состояний, а также данные по растворимости двойных систем вода – дипропиламин [61] и вода – формиат калия [58], использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.29 изображены изотермы фазовых состояний при шести температурах 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 и 60.0°C, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы. Результаты определения растворимости компонентов представлены в таблице 23 (приложение).

При всех температурах фазовые диаграммы характеризуется наличием монотектического треугольника $\ell_1 + \ell_2 + S$ с примыкающим к нему полем расслоения $\ell_1 + \ell_2$ и полями насыщенных растворов $\ell_1 + S$ и $\ell_2 + S$. В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы. С повышением температуры фазовые диаграммы отличаются лишь количественными изменениями: площадь монотектического треугольника незначительно уменьшается, а поле расслоения – увеличивается.

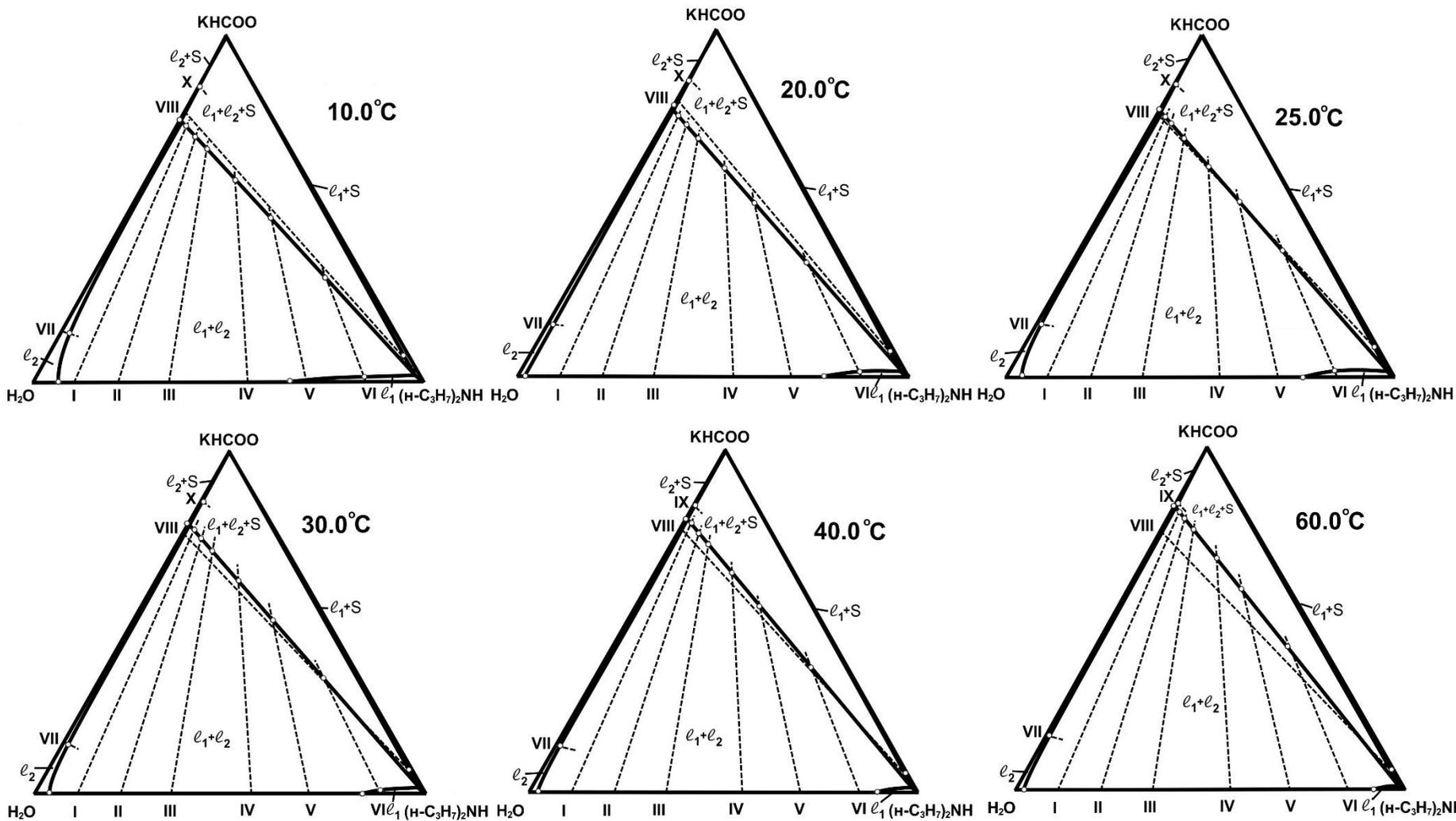


Рисунок 3.29 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы формиат калия – вода – дипропиламин при температурах 10.0, 20.0, 25.0, 30.0, 40.0 и 60.0 °C.

Нитрат натрия – вода – дипропиламин. Визуально-политермическим методом впервые [69, 71, 72] изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по пятнадцати сечениям треугольника состава тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин в интервале от -10.0 до 90.0°C .

Смеси компонентов по сечениям I–X характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 11:89 (I), 20:80 (II), 23.5:76.5 (III), 26:74 (IV), 27.5:72.5 (V), 32:68 (VI), 38:62 (VII), 44:56 (VIII), 65:35 (IX), 80:20 (X). Смеси компонентов по сечениям III – V и VII исследовались в узком температурно – концентрационном интервале с целью установления температуры и состава смеси, отвечающей экстремуму на кривой разделяющей поля ℓ и $\ell_1+\ell_2$. Сечения XI–XIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс нитрата натрия и воды: 4:96 (XI), 10:90 (XII), 22:78 (XIII). Эти сечения были исследованы в узком температурно – концентрационном интервале для уточнения границ поля расслоения. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава системы при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечениям XIV и XV треугольника состава, которые также характеризовались переменным содержанием амина и постоянным отношением масс нитрата натрия и воды: 50:50 (XIV), 63:37 (XV).

Политермы фазовых состояний по сечениям I, II, VI и VIII аналогичны (например, политерма сечения I, рис. 3.30). Каждая из них состоит из пяти кривых. Четыре кривые сходятся в одной точке и отделяют друг от друга пять полей фазовых состояний: гомогенно – жидкого состояния ℓ , расслоения $\ell_1+\ell_2$ и $\ell_1'+\ell_2'$, монотектики со льдом $\ell_1+\ell_2+S_1$ (S_1 – лёд) и поле насыщенных растворов $\ell+S_1$. Пятая кривая разделяет поля монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ (S – NaNO_3) и расслоения $\ell_1+\ell_2$.

Интересно отметить, что линия, разделяющая поля гомогенно – жидкого состояния ℓ и расслоения $\ell_1+\ell_2$ проходит через максимум. Введение нитрата натрия в водные растворы амина вначале приводит к увеличению растворимости двух жидких фаз, то есть соль оказывает всаливающее действие до концентрации примерно 5 мас.%, в то время как с дальнейшим увеличением её содержания в

растворе наблюдается снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть, возникает эффект высаливания. Границы, отделяющие поля $l+S_1$ и $l_1+l_2+S_1$ обозначены пунктиром, поскольку они определены с большой погрешностью вследствие сложности визуальных исследований при низких температурах.

Политерма фазовых состояний по сечению XIV (рисунок 3.30) состоит из четырех кривых, отделяющих друг от друга пять полей фазовых состояний: расслоения l_1+l_2 , насыщенных растворов (l_1+S и l_2+S), монотектики l_1+l_2+S и гомогенно – жидкого состояния l .

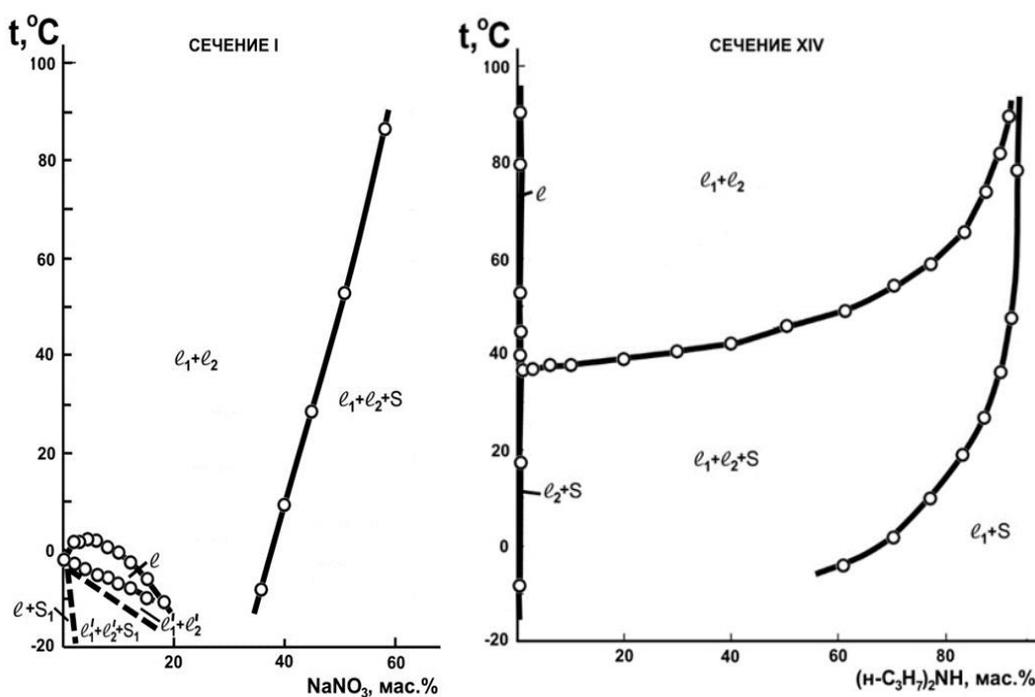


Рисунок 3.30 – Политермы фазовых состояний по сечениям I и XIV треугольника состава тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин.

На основе полученных данных была построена зависимость температуры, отвечающей максимуму на линии перехода ($l \rightleftharpoons l_1+l_2$) по сечениям I-VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в изучаемой тройной системе (рисунок 3.31, таблица 24, приложение). Установлено, что данная кривая характеризуется экстремумом, приходящимся на сечение III (23.5 мас% дипропиламина) и содержанием в смеси 3.99 мас. % нитрата натрия при температуре 0.9°C. Смесь указанного состава характеризовалась равенством объёмов жидких фаз, то есть находилась в критическом состоянии. Можно предположить, что при указанной температуре на изотермической фазовой

диаграмме будет осуществляться контакт двух полей двухжидкофазных состояний по критической точке.

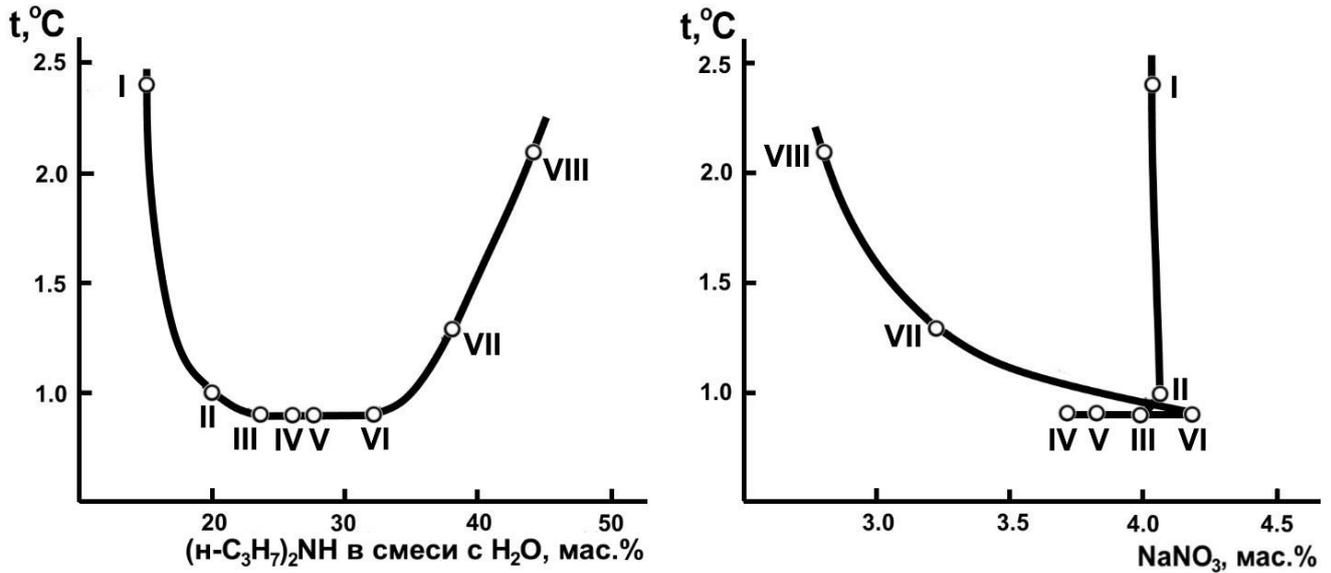


Рисунок 3.31 – Зависимость температуры, отвечающей максимуму на линии перехода ($l \rightleftharpoons l_1 + l_2$) по сечениям I – VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин.

На основе полученных политермических данных и критических кривых (табл. 25 приложение) были графически определены растворимость компонентов в изучаемой системе при температурах -10.0 , -5.0 , -1.9 , 0.0 , 0.9 , 1.5 , 5.0 , 25.0 , 50.0 и 90.0°C (табл. 26, приложение) и построены изотермические фазовые диаграммы. На рисунках 3.32-3.34 представлены изотермы фазовых состояний тройной системы при указанных температурах. При построении изотерм были использованы литературные данные по растворимости нитрата натрия в воде [58] и дипропиламина в воде [77].

На изотермах при -10.0 и -5.0°C (рис. 3.32) реализуется следующий набор фазовых состояний: первый треугольника монотектического состояния $l_1' + l_2' + S_1$ с примыкающим к нему полем расслоения $l_1' + l_2'$ с критической точкой K' и второй треугольник $l_1 + l_2 + S$ с полем $l_1 + l_2$ и критической точкой K . Кроме того, существуют четыре поля насыщенных растворов в отношении соли ($l_1 + S$ и $l_2 + S$) и льда ($l_1 + S_1$ и $l_2 + S_1$).

При температуре -1.9°C в двойной системе вода – дипропиламин (см. раздел 3.1.1.2.) реализуется монотектическое равновесие $\ell_1+\ell_2+S_1$, твердой фазой которого является лёд (S_1). На диаграмме тройной системы при этой же температуре (рис. 3.33) монотектическое состояние со льдом, поле расслоения, насыщенные растворы (ℓ_1+S_1) вырождаются в линию на стороне треугольника состава вода – дипропиламин.

С повышением температуры указанное неинвариантное состояние в двойной системе разрешается с образованием поля двух жидких фаз $\ell_1'+\ell_2'$ согласно фазовой реакции (раздел 3.1.1.2). Это приводит к появлению на фазовой диаграмме двух изолированных полей расслоения $\ell_1'+\ell_2'$ и $\ell_1+\ell_2$ (например, изотерма 0.0°C , рис. 3.33). При более высоких температурах поля расслоения сближаются и контактируют критическими точками (например, изотерма при 0.9°C , рис. 3.34) Вид изотерм фазовых состояний (изотермы 0.0 , 0.9 и 1.5°C , рис. 3.33 и 3.34) в области жидкофазных переходов свидетельствует о том, что нитрат натрия при введении его в гетерогенные смеси воды и дипропиламина оказывает сначала всаливающее действие, которое при возрастании концентрации соли переходит в высаливающее.

С повышением температуры как на водной, так и на органической ветви бинодальной кривой существует ярко выраженный экстремум (изотерма 1.5°C , рис. 3.34). Например, введение небольших концентраций нитрата натрия в гетерогенные смеси сечения I (рис. 3.30) приводит к их гомогенизации в то время, как дальнейшее введение соли приводит к расслаиванию. Таким образом, нами было впервые установлено, что нитрат натрия при его малых концентрациях и относительно низких температурах способен оказывать всаливающее действие на гетерогенные водно – органические растворы. В интервале температур от 5.0 до 90.0°C фазовая диаграмма системы (например, при 5.0 , 25.0 , 50.0 и 90.0°C , рис. 3.34) отвечает высаливанию двойной жидкостной гетерогенной системы вода – дипропиламин.

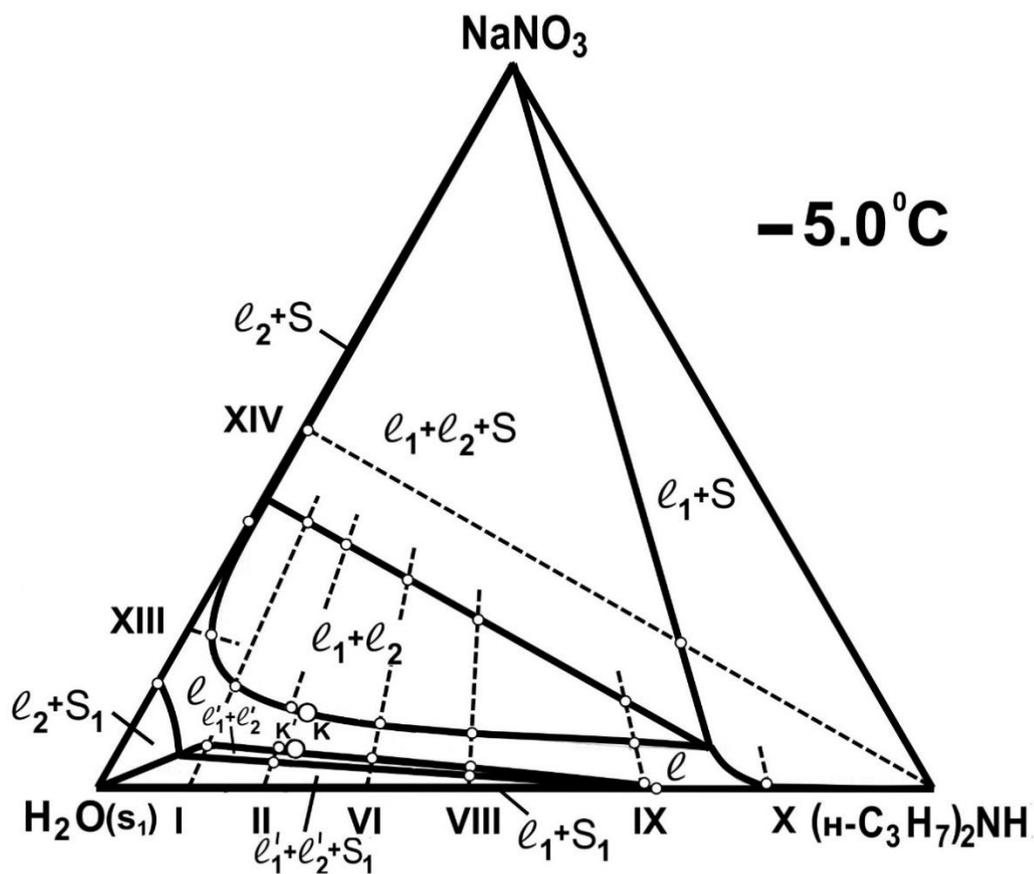
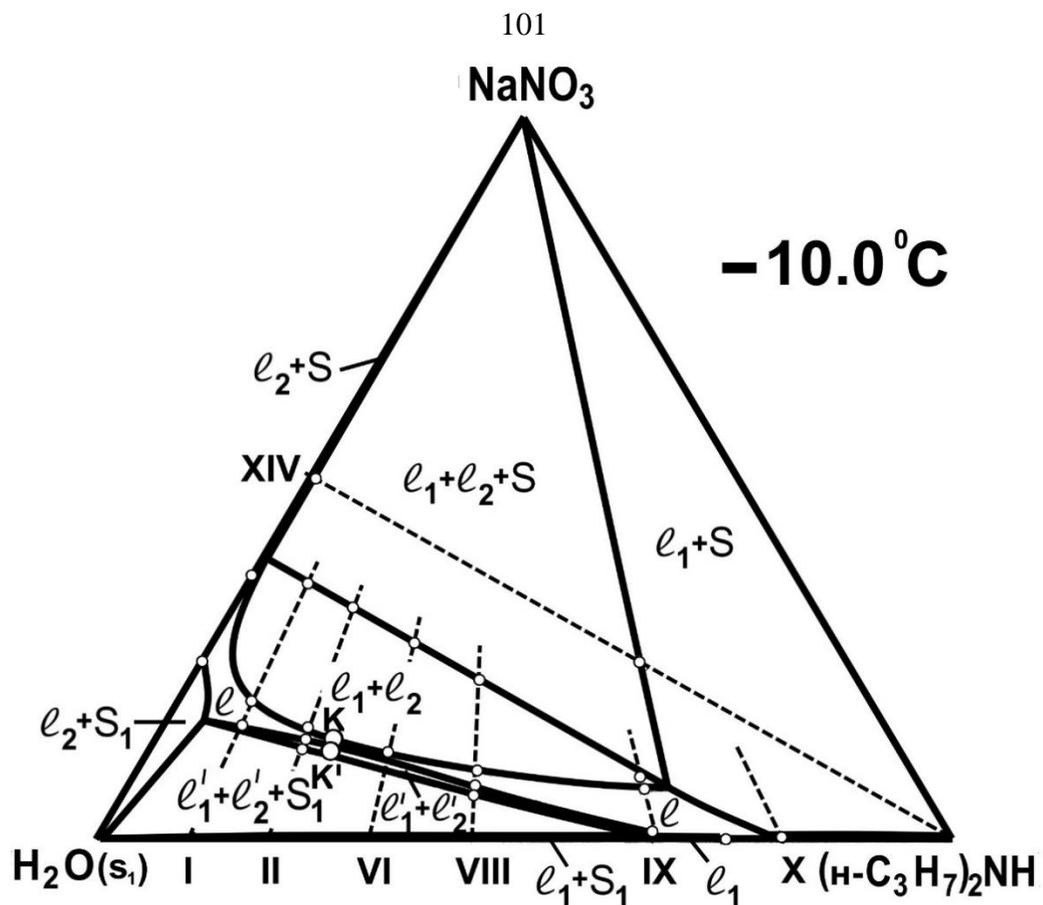


Рисунок 3.32 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при температурах -10.0 и -5.0 °C.

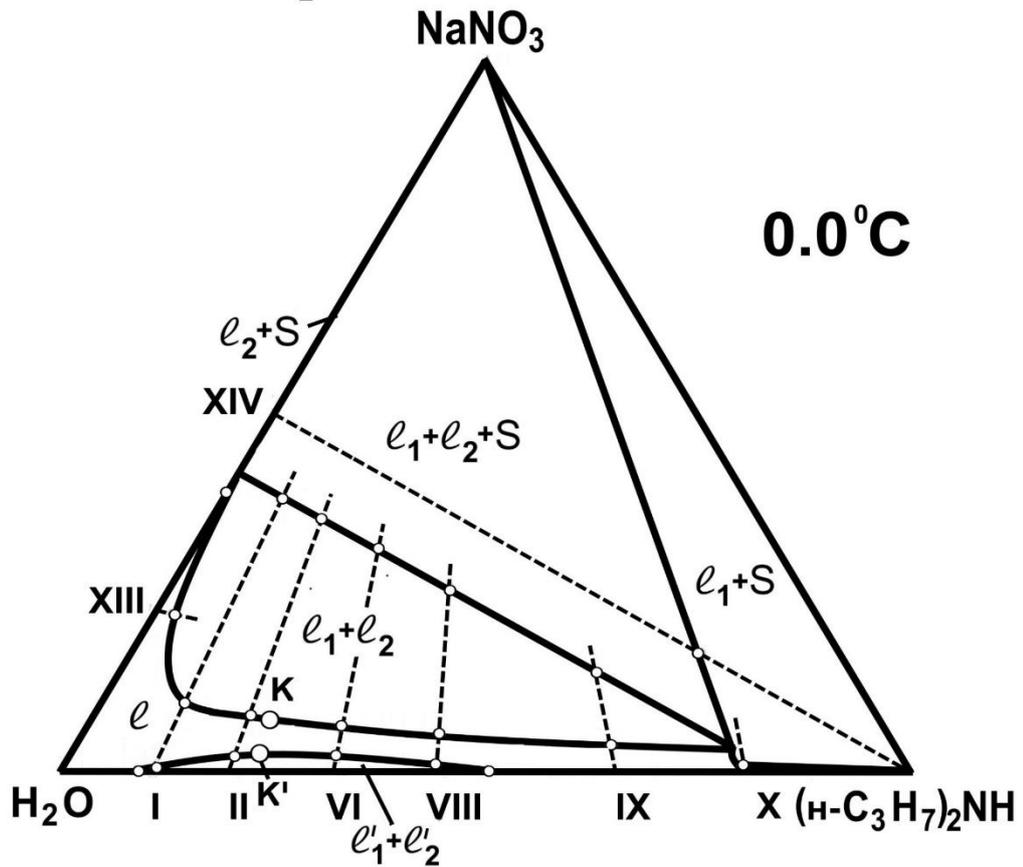
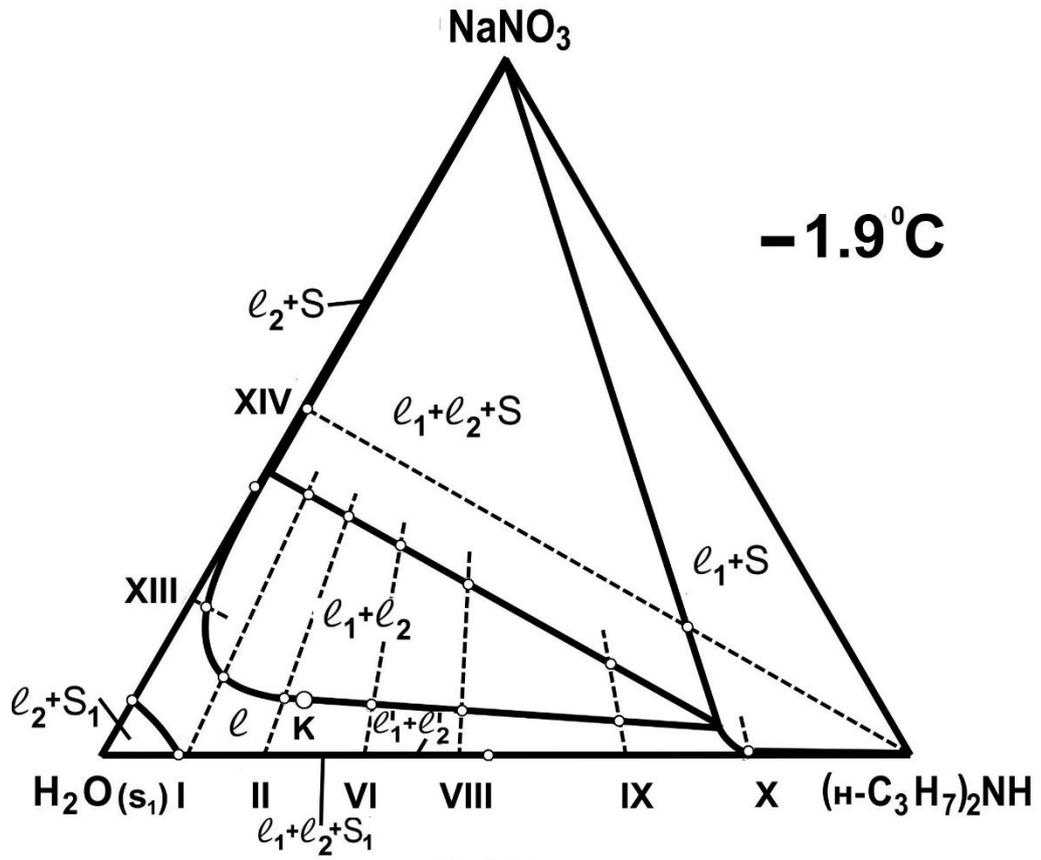


Рисунок 3.33 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при температурах -1.9 и 0.0°C .

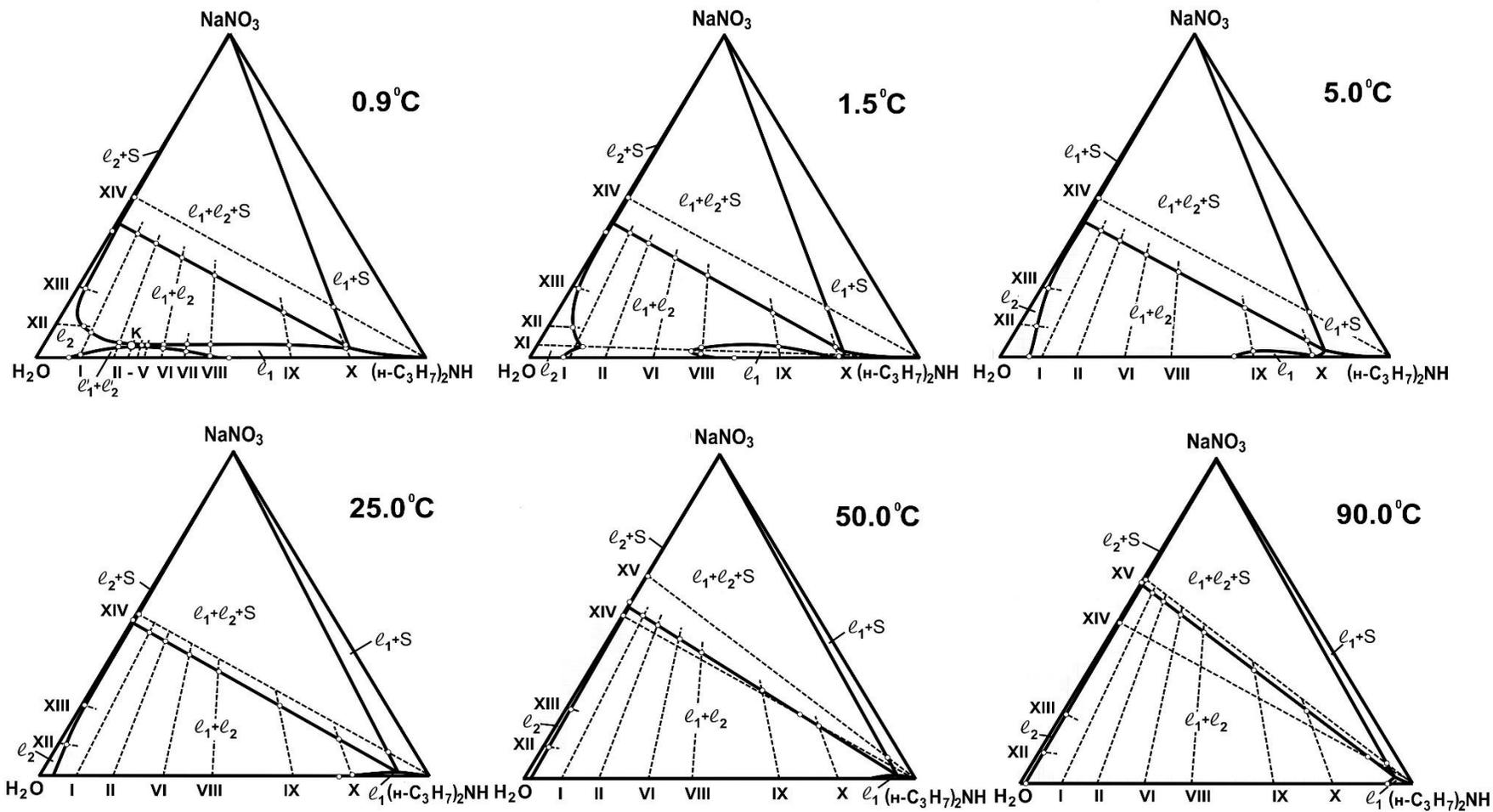


Рисунок 3.34 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при температурах 0.9, 1.5, 5.0, 25.0, 50.0 и 90.0°C.

В указанном интервале температур на всех изотермах присутствует треугольник монотектического состояния l_1+l_2+S с примыкающим к нему большим полем расслоения l_1+l_2 и относительно небольшими полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S .

3.4.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с дипропиламином

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов под действием солей графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах и рассчитаны коэффициенты распределения (табл 27-30, приложение). В качестве примера в таблице 3.2 представлены значения содержания амина в водной и органической фазах, а также коэффициент распределения при трех температурах.

Зависимость K_p дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры представлена на рисунке 3.35. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина [121] и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Высокие значения K_p дипропиламина во всем температурном интервале свидетельствуют о том, что все изученные соли являются весьма эффективным высаливателем данного растворителя. Хлорид натрия, судя по значению K_p , является хорошим высаливателем дипропиламина, однако он уступает в этом отношении формиатам калия и натрия, а также и нитрату натрия. Это можно объяснить меньшей растворимостью NaCl в водно-аминных смесях по сравнению с указанными солями. Несмотря на это, хлорид натрия является более доступным и дешёвым высаливателем для промышленного применения.

Таблица 3.2

Влияние различных факторов (растворимость солей, радиусы ионов) на высаливающее действие солей (концентрация амина в водной и органической фазе и K_p) в тройных системах соль – вода – дипропиламин

Система	Температурный интервал исследования, °С	Температура, °С	Содержание амина в водной фазе, мас.%	Содержание амина в органической фазе, мас.%	K_p	Растворимость соли в воде, мас.%	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм
NaCl – H ₂ O – (H-C ₃ H ₇) ₂ NH	10-60	10	0.9	92.3	103	26.29	0.095 [143]	0.181 [143]
		25	0.8	92.8	116	26.43		
		40	0.6	93.3	166	26.65		
KHCOO – H ₂ O – (H-C ₃ H ₇) ₂ NH	10-60	10	0.7	97.1	139	77.3	0.133 [143]	0.158 [142]
		25	0.4	98.3	246	78.4		
		50	0.2	98.6	493	81.8		
NaHCOO – H ₂ O – (H-C ₃ H ₇) ₂ NH	30-60	30	0.1	86.0	860	50.6	0.095 [143]	0.158 [142]
		40	0.1	86.2	862	52.0		
		50	0.1	86.5	865	53.4		
NaNO ₃ – H ₂ O – (H-C ₃ H ₇) ₂ NH	0-60	10	0.2	84.9	425	44.7	0.095 [143]	0.189 [142]
		25	0.2	91.1	456	47.6		
		40	0.1	94.8	948	50.5		

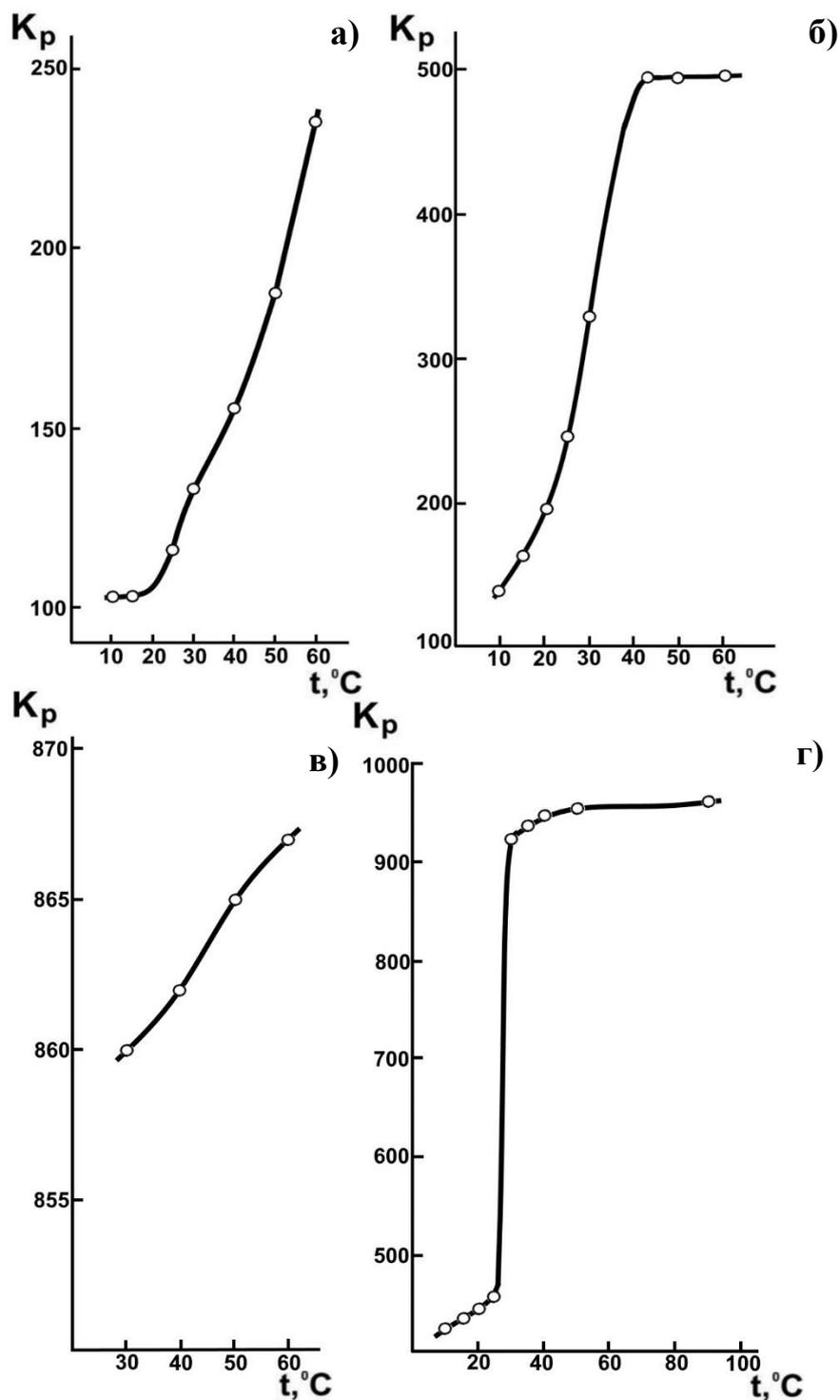


Рисунок 3.35 – Зависимость коэффициента распределения K_p дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах хлорид натрия – вода – дипропиламин (а), формиат калия – вода – дипропиламин (б), формиат натрия – вода – дипропиламин (в) и нитрат натрия – вода – дипропиламин (г).

Для оценки правильности графического определения составов равновесных жидких фаз монотектики был проведён их анализ на содержание дипропиламина. Отбор фаз проводили при температуре 30°C и анализировали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин. Установлено, что данные, полученные графическим методом (содержание амина в водной фазе составляло 0.2 мас.%, в органической фазе – 91.1 мас.%) в пределах погрешности совпали с результатами ГХ-МС (содержание амина в водной фазе было 0.2 мас.%, в органической фазе – 91.3 мас.%).

Установлено, что эффект высаливания дипропиламина из водных растворов увеличивается с повышением температуры и уменьшением радиуса катиона или аниона соли в ряду однотипных солей. Впервые обнаружено, что указанная закономерность не подтверждается на системе с хлоридом натрия, видимо, вследствие небольших значений растворимости и температурного коэффициента растворимости этой соли в воде и водно-аминовых растворах. Высокое содержание дипропиламина в органической фазе всех исследованных тройных систем (за исключением системы с формиатом натрия), позволяет эффективно концентрировать его из разбавленных водных растворов без применения дистилляции.

3.5. Системы соль – вода – триэтиламин

Бромид калия – вода – триэтиламин. В исследуемой тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин политермически в интервале 10-60°C изучены [61, 73, 74] смеси компонентов, составы которых изменялись по одиннадцати сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов сечений I-VIII

характеризовались переменным содержанием бромида калия и постоянным соотношением масс амина и воды: 8:92 (I), 18:82 (II), 28:72 (III), 38:62 (IV), 50:50 (V), 62:38 (VI), 74:26 (VII), 88:12 (VIII). Смеси компонентов по сечениям IX–XI характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс бромида калия и воды – 12:88 (IX), 30:70 (X), 47:53 (XI). Смеси компонентов по сечениям IX–X исследовали в узком концентрационном интервале с целью установления границ поля расслоения на треугольнике состава при различных температурах. Для определения положения сторон монотектического треугольника в треугольнике состава при разных температурах были изучены смеси компонентов по сечению XI треугольника состава.

Политермы фазовых состояний по сечениям I–VIII аналогичны. В качестве примера на рисунке 3.36 представлена политерма сечения III. Она состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенных растворов ℓ , насыщенных растворов $\ell+S$, расслоения $\ell_1+\ell_2$ и монотектического равновесия $\ell_1+\ell_2+S$. На линии разделяющей поле расслоения от ненасыщенных растворов существует область критических точек. Политерма сечения XI (рис. 3.36) состоит из двух кривых, разделяющих поля насыщенных растворов ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS. Этой точке соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами бромида калия (S) при 1.1°C. Данная температура является температурой начала расслаивания в системе. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики.

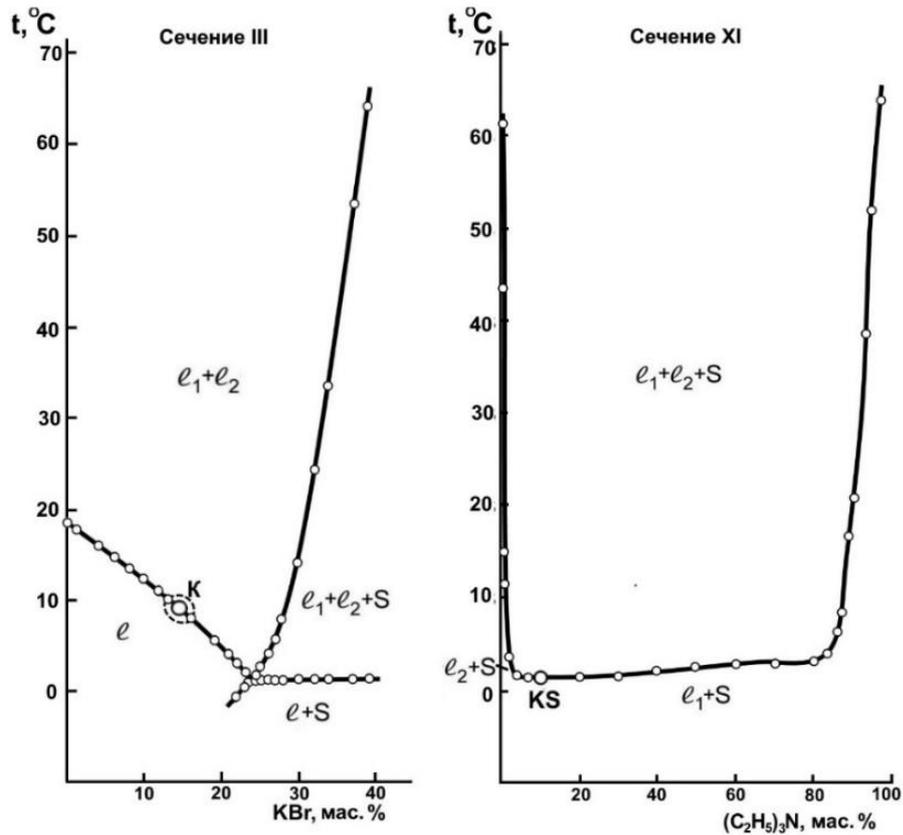


Рисунок 3.36 – Политермы фазовых состояний по сечениям III и XI треугольника состава тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были исследованы смеси компонентов одного дополнительного сечения, характеризующегося переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс амина и воды: 23.02:76.98. Критические кривые начинаются при 18.3°C в точке К, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы и заканчиваются при 1.1°C (рис.3.37, табл. 31, приложение). Видно, что введение бромида калия в смесь критического состава двойной системы вода – триэтиламин приводит к понижению ее НКТР. Таким образом, бромид калия вызывает уменьшение взаимной растворимости смесей воды и триэтиламина, т.е. эта соль обладает высаливающим действием. Таким образом, температура образования критической ноды лежит ниже НКТР двойной системы вода – триэтиламин на 17.2°C.

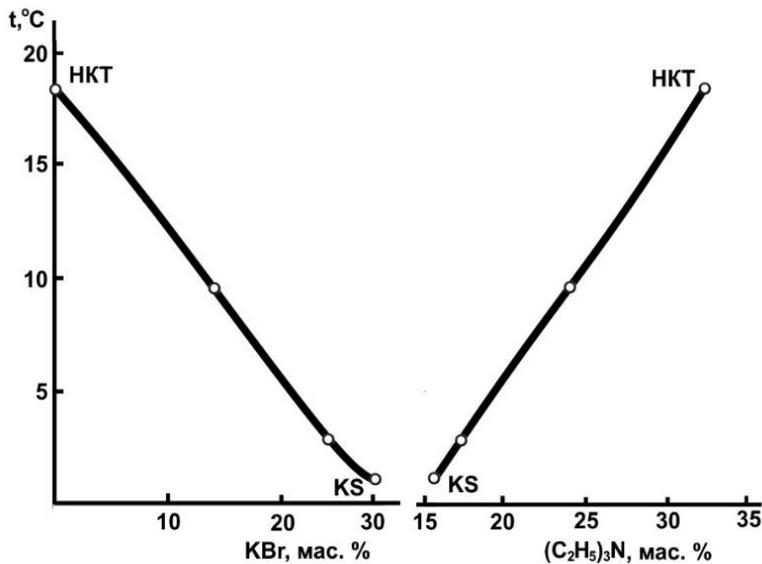


Рисунок 3.37 – Зависимости содержания бромида калия и триэтиламина в критических растворах от температуры в тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин.

Политермы фазовых состояний использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре и построения изотермических фазовых диаграмм. На рисунке 3.38 изображены изотермы фазовых состояний системы при 0.0, 1.1, 5.0, 15.0, 18.3, 25.0, 40.0, и 60.0 °C. Они позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в таблице 32 (приложение). Значение растворимости бромида калия в воде при указанных температурах были определены методом графической интерполяции по кривой растворимости, построенной по справочным данным в интервале 0.0-70.0 °C [58].

В интервале 0.0-1.1 °C фазовые диаграммы системы характеризуется наличием плавной линии растворимости, разделяющей поля гомогенного жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell + S$, например на изотерме при 0.0 °C (рис. 3.37). При 1.1 °C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. Эта температура является температурой начала расслаивания в тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин

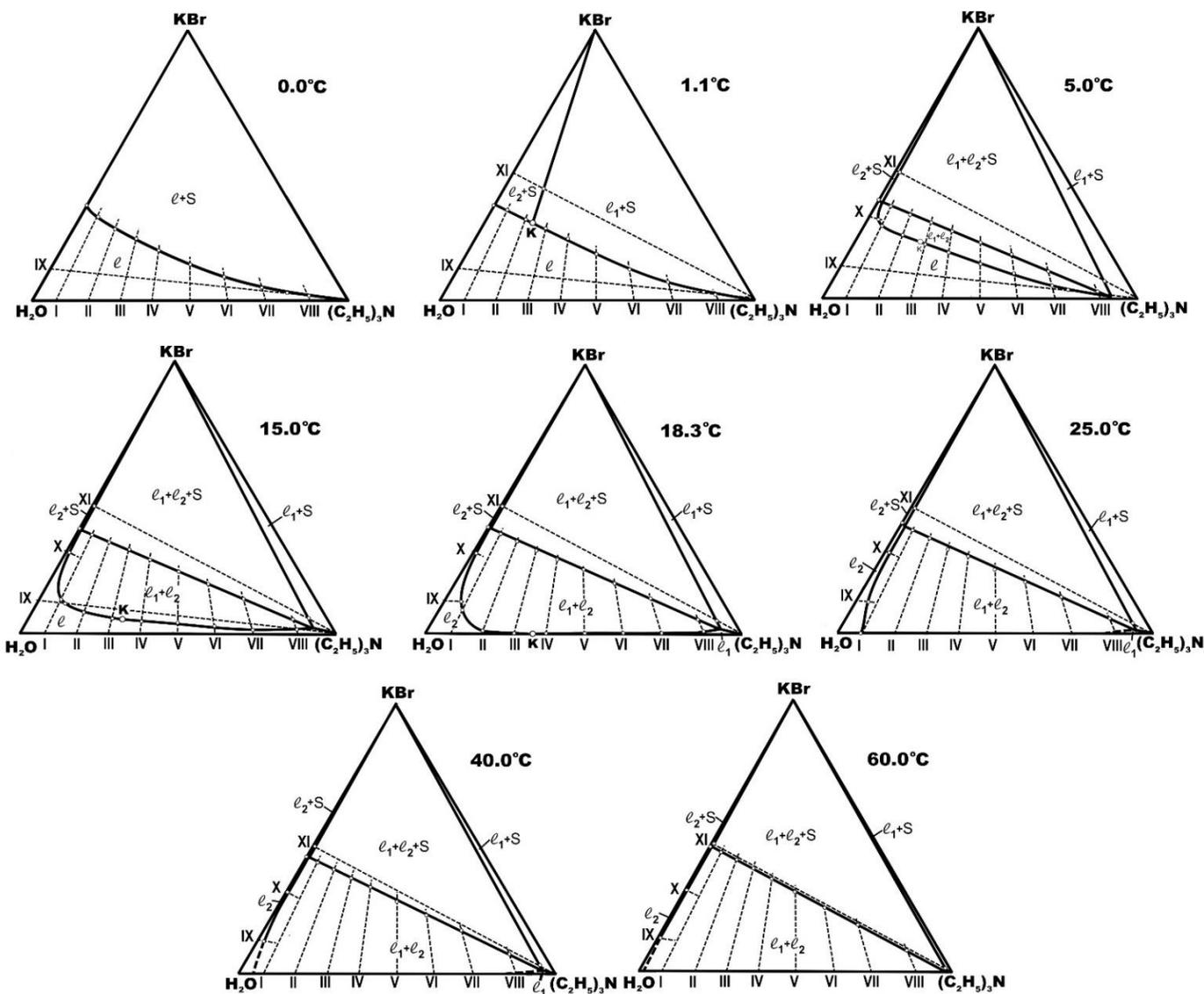


Рисунок 3.38 – Изотермические фазовые диаграммы (мас. %) тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин при температурах 0.0, 1.1, 5.0, 15.0, 18.3, 25.0, 40.0 и 60.0°C.

В критической конечной точке К две жидкие фазы ℓ_1 и ℓ_2 идентичны по составу и свойствам. Состав критической жидкой фазы К (28.2 мас. % KBr, 60.0 мас. % H_2O , 11.8 мас.% $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 1.1 °С. С повышением температуры критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник.

В интервале 5.0-18.3°С фазовая диаграмма характеризуется наличием монотектического треугольника $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ и полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S (например, изотермы при 5.0 и 15.0°С, рис. 3.38). В данном температурном интервале реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гомогенной системы.

По мере повышения температуры поле расслоения приближается к стороне концентрационного треугольника вода – триэтиламин и при 18.3°С касается своей критической точкой этой стороны в точке К, соответствующей критическому составу двойной системы (изотерма при этой температуре, рис. 3.38). Выше 18.3°С диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и триэтиламина. Дальнейшее повышение температуры (изотермы при 25.0, 40.0 и 60.0, рис. 3.38) приводит лишь к незначительным количественным изменениям на диаграммах: площадь монотектического треугольника и поле расслоения немного увеличиваются.

Иодид калия – вода – триэтиламин. Фазовые равновесия были изучены [75, 76] в смесях компонентов тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин, составы которых изменялись по четырнадцати сечениям концентрационного треугольника в интервале 0.0-60.0°С. Смеси компонентов сечений I-XI характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс триэтиламина и воды: 10:90 (I), 20:80 (II), 25:75

(III), 27:73 (IV), 33:67(V), 35:65 (VI), 48:52 (VII), 61:39 (VII), 73:27 (IX), 84:16 (X), 89:11 (XI).

Политерма фазовых состояний по сечению I состоит из четырех кривых, сходящихся в одной точке и отделяющих друг от друга четыре поля фазовых состояний: ненасыщенные растворы ℓ , насыщенные растворы $\ell+S$ (S – иодид калия), расслоение $\ell_1+\ell_2$ и монотектика $\ell_1+\ell_2+S$ (рис. 3.39). Политермы сечений II-XI аналогичны. В качестве примера на рис. 1 представлена политерма сечения VII. Как и на политерме сечения I, четыре кривые сходятся в точке и отделяют друг от друга те же самые поля фазовых состояний. Отличие состоит в резком изломе линии растворимости соли при переходе из монотектического состояния в расслоение в интервале $10.0-20.0^\circ\text{C}$. Подобное поведение можно объяснить наличием на поле двух жидких фаз замкнутого поля трех жидких фаз $\ell_1+\ell_2+\ell_3$ в интервале от $13.9-18.3^\circ\text{C}$. Мы предполагаем, что возникновение и исчезновение третьей жидкой фазы обусловлено всаливающим–высаливающим действием иодида калия на гидраты амина, существующие в водно-триэтиламинных растворах [117, 120, 124-127, 129-138]. Возможно, гидраты амина оказываются настолько прочными в определенном температурно-концентрационном интервале, что способны образовывать отдельную среднюю жидкую фазу при введении соли в водно-триэтиламинные растворы.

Смеси компонентов по сечениям XII-XIV характеризовались переменным содержанием триэтиламина и постоянным соотношением масс иодида калия и воды: 21:79 (XII), 49:51 (XIII), 67:33 (XIV). Политерма сечения XIV (рис.3.39) состоит из двух кривых, разделяющих поля ℓ_1+S , ℓ_2+S и $\ell_1+\ell_2+S$. Эти кривые соединяются в критической точке KS, которой соответствует смесь с равными объемами двух жидких фаз в равновесии с кристаллами иодида калия (S) при 1.9°C . Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики и эта температура является минимальной, при которой существует расслаивание в системе.

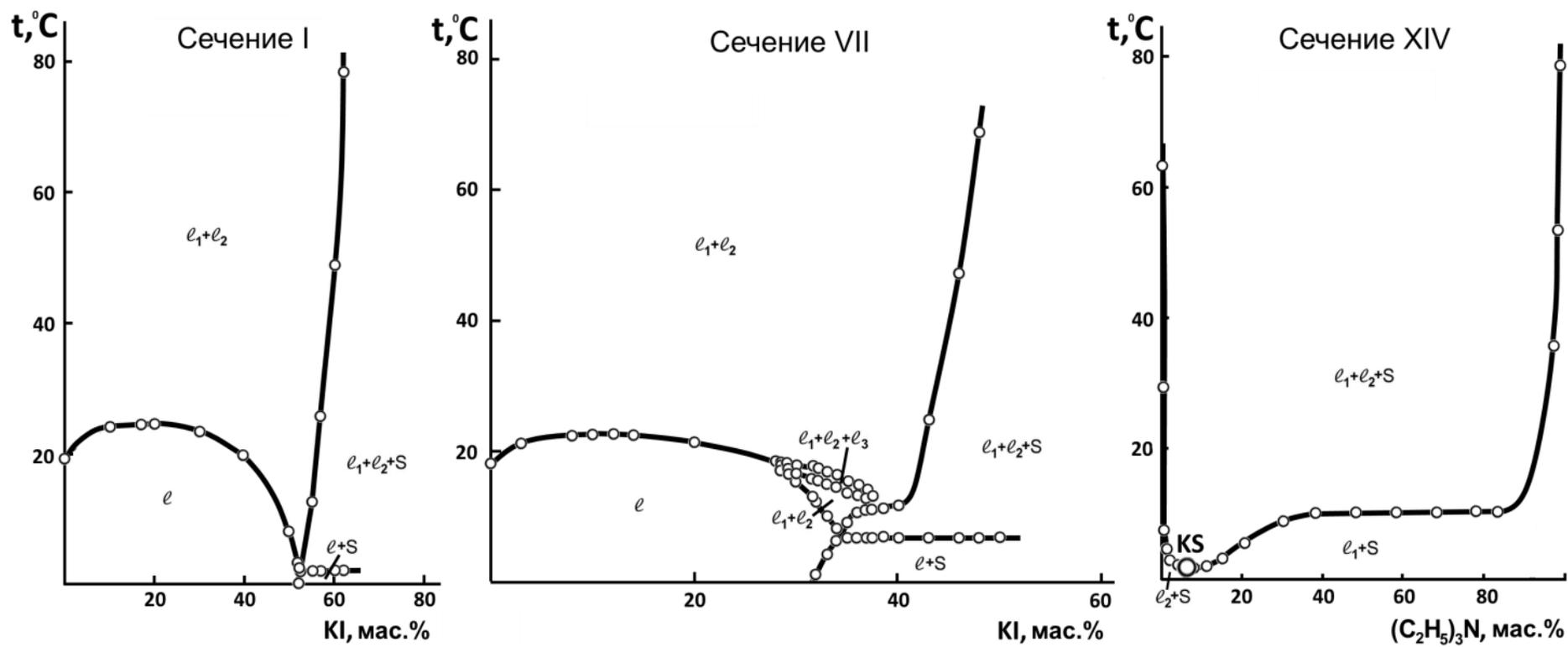


Рисунок 3.39 – Политермы фазовых состояний по сечениям I, VII и XIV треугольника состава тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин.

Для определения зависимости состава критического раствора от температуры были изучены смеси компонентов по одиннадцати дополнительным сечениям треугольника состава: 35.00:65.00, 48.00:52.00, 61.00:39.00, 73.00:27.00, 84.00:16.00, 25.77:74.23, 20.00:80.00, 18.48:81.52, 17.50:82.50, 16.85:83.15, 15.04:84.96 (таблица 33, приложение). Установлено, что введение иодида калия в смесь критического состава двойной системы вода–триэтиламин приводит вначале к повышению критической температуры от 18.3 (НКТР) до 21.6°C, а при концентрации более 6 мас. % соли к ее резкому снижению. Это указывает на переход от всаливающего действие иодида калия к высаливающему при повышении его концентрации.

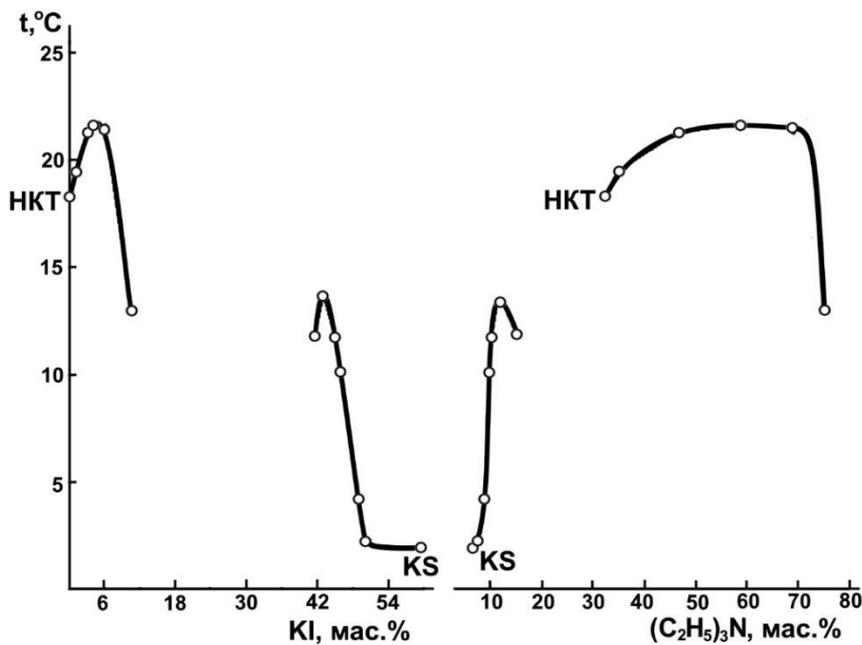


Рисунок 3.40 – Зависимости содержания иодида калия и триэтиламина в критических растворах от температуры в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин.

Политермические данные использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранной температуре и построения изотермических фазовых диаграмм. Результаты определения растворимости компонентов приведены в таблице 34 (приложение) (данные о растворимости иодида калия в воде взяты из справочника [58]). На рисунках 3.41-3.46 изображены изотермы фазовых состояний системы при 0.0, 1.9, 5.0, 10.0, 12.0, 13.0, 14.0, 15.0, 17.0, 18.0, 18.3, 21.0, 23.0, 25.0 и 60.0°C,

которые позволили выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы.

В интервале 0.0-1.9°C фазовые диаграммы системы характеризуется наличием плавной линии растворимости, разделяющей поля гомогенного жидкого состояния ℓ и насыщенных растворов $\ell+S$ (изотерма при 0.0°C, рис. 3.41). При 1.9°C на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния. В критической конечной точке К две жидкие фазы ℓ_1 и ℓ_2 идентичны по составу и свойствам.

С повышением температуры критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник. На изотерме при 5.0°C (рис. 3.41) располагается небольшой треугольник монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями насыщенных растворов ℓ_1+S и ℓ_2+S и узким полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ с критической точкой К. С дальнейшим повышением температуры (изотерма при 10.0°C, рис. 3.41) треугольник монотектического состояния и поле расслоения увеличиваются в размерах.

В двойной системе вода – триэтиламин образуются гидраты различного состава [117, 120, 124-127, 129-138], в том числе и моногидрат $(C_2H_5)_3N \cdot H_2O$, содержащий 84.8 мас. % амина. На изотерме при 12.0°C в указанной области концентраций амина на поле двух жидких фаз $\ell_1+\ell_2$ появляется небольшое поле трех жидких фаз $\ell_1+\ell_2+\ell_3$, граница которого обозначена пунктирной линией на изотермах (рис. 3.42). В тройных жидкостных системах равновесие трех жидких фаз изображается треугольником [143]. Однако на изотермах исследованной системы поле трехжидкофазного состояния не имеет такой формы. Возможно, это косвенно указывает, что данная система формально относится к трехкомпонентным, по сути являясь четырехкомпонентной в определенном температурном интервале. Можно предположить, что четвертым компонентом выступают жидкие гидраты триэтиламина или же их смесь переменного состава [117, 120, 124-127, 129-138]. Их правильно называть составной частью системы,

поскольку они образуются в результате химических реакций компонентов системы – воды и триэтиламина. Как известно, если в системе протекают химические реакции, то число компонентов равно числу составных частей, уменьшенному на число независимых химических реакций, которые идут в ней [88]. Поэтому изученная система все равно остается трехкомпонентной. Наличие в смесях компонентов гидратов триэтиламина позволяет отнести изученную систему к типу соль – три растворителя. Графическим подтверждением этой гипотезы является овальная форма поля трех жидких фаз, характерная для разрезов четырехкомпонентных систем соль – три растворителя с наличием трехжидкофазного и четырехфазного (три жидкие и одна твердая фазы) состояний [145].

С повышением температуры размеры поля трех жидких фаз увеличиваются, оно принимает еще более продолговатую форму, возможно, вследствие изменения взаимодействий в двойной системе вода – триэтиламин с повышением температуры. На поле двух жидких фаз появляется вторая критическая точка растворимости K_1 (изотерма при 13.0°C, рис. 3.42).

С дальнейшим повышением температуры поле трех жидких фаз увеличивается и на изотермах при 14.0, 15.0 и 17.0°C (изотермы аналогичны) имеет наибольшие размеры как по концентрации амина, так и по концентрации соли (рис.3.43-3.44). На поле расслоения остается одна критическая точка растворимости K_1 . При более высоких температурах происходит уменьшение размера трехжидкофазной области и смещение ее положения на поле двух жидких фаз в области концентраций богатых водой и солью (изотерма при 18.0°C, рис.3.44). На изотерме при 18.3°C (рис.3.45), отвечающей НКТР двойной жидкостной системы, на стороне треугольника состава вода – триэтиламин появляется еще одна критическая точка K' и поле трех жидких фаз становится очень узким. Введение достаточного количества иодида калия в смесь критического состава жидкостной системы вода – триэтиламин приводит к

образованию трех жидких фаз в изучаемой системе. Отметим, что линия, отделяющая поля $\ell_1+\ell_2$ от ℓ имеет S-образную форму в области существования трех жидких фаз.

При дальнейшем повышении температуры из нижней критической точки двойной системы вода – триэтиламин на треугольнике состава развивается второе поле расслоения $\ell_1'+\ell_2'$ с критической точкой K' , примыкающее к стороне треугольника состава вода – триэтиламин (изотерма при 20.0°C, рис.3.45). Таким образом, в некотором интервале температур на изотермической диаграмме тройной системе существуют два изолированных поля расслоения. Введение иодида калия в гетерогенные смеси двойной системы вода–триэтиламин (например, по сечениям II, VI-IX) приводит к их гомогенизации при введении иодида калия до 1.6 мас.%, т.е. при этих концентрациях соль оказывают сильное всаливающее действие. Дальнейшее введение иодида калия в трехкомпонентные смеси снова приводит к их расслаиванию, т.е. значительные концентрации соли оказывают высаливающее действие на водно-триэтиламиновые растворы. Известно, что большие по размерам ионы K^+ и Γ^- при относительно небольших их концентрациях разрыхляют структуру воды [141, 142], способствуя гомогенизации водно-органического раствора. Повышение температуры и возрастание концентрации соли оказывают разрушающее действие на структуру гомогенных трехкомпонентных растворов, снова вызывая их расслаивание [51].

В интервале температур между 20.0 и 23.0°C происходит слияние двух полей двухжидкофазных состояний $\ell_1+\ell_2$ и $\ell_1'+\ell_2'$. На изотерме при 23.0°C (рис. 3.46) существует единое поле двух жидких фаз сложной формы с наличием экстремума на линии, разделяющей поля $\ell_1+\ell_2$ от ℓ и простирающееся от стороны монотектического треугольника до стороны треугольника вода–триэтиламин. Наличие экстремума на линии растворимости двух жидких фаз и сложную форму бинодальной кривой можно объяснить слияние двух полей двухжидкофазных состояний $\ell_1+\ell_2$ и $\ell_1'+\ell_2'$ при некоторой температуре, более низкой чем 23°C, и

упомянутым выше всаливающим-высаливающим действием соли на смеси компонентов по сечениям I-IV.

При более высоких температурах качественных изменений на изотермических диаграммах не наблюдается. Растворимость соли возрастает, что приводит к уменьшению монотектического треугольника, увеличению поля двух жидких фаз и сглаживанию экстремума на линии растворимости (изотермы при 25.0 и 60.0°C, рис.3.46)

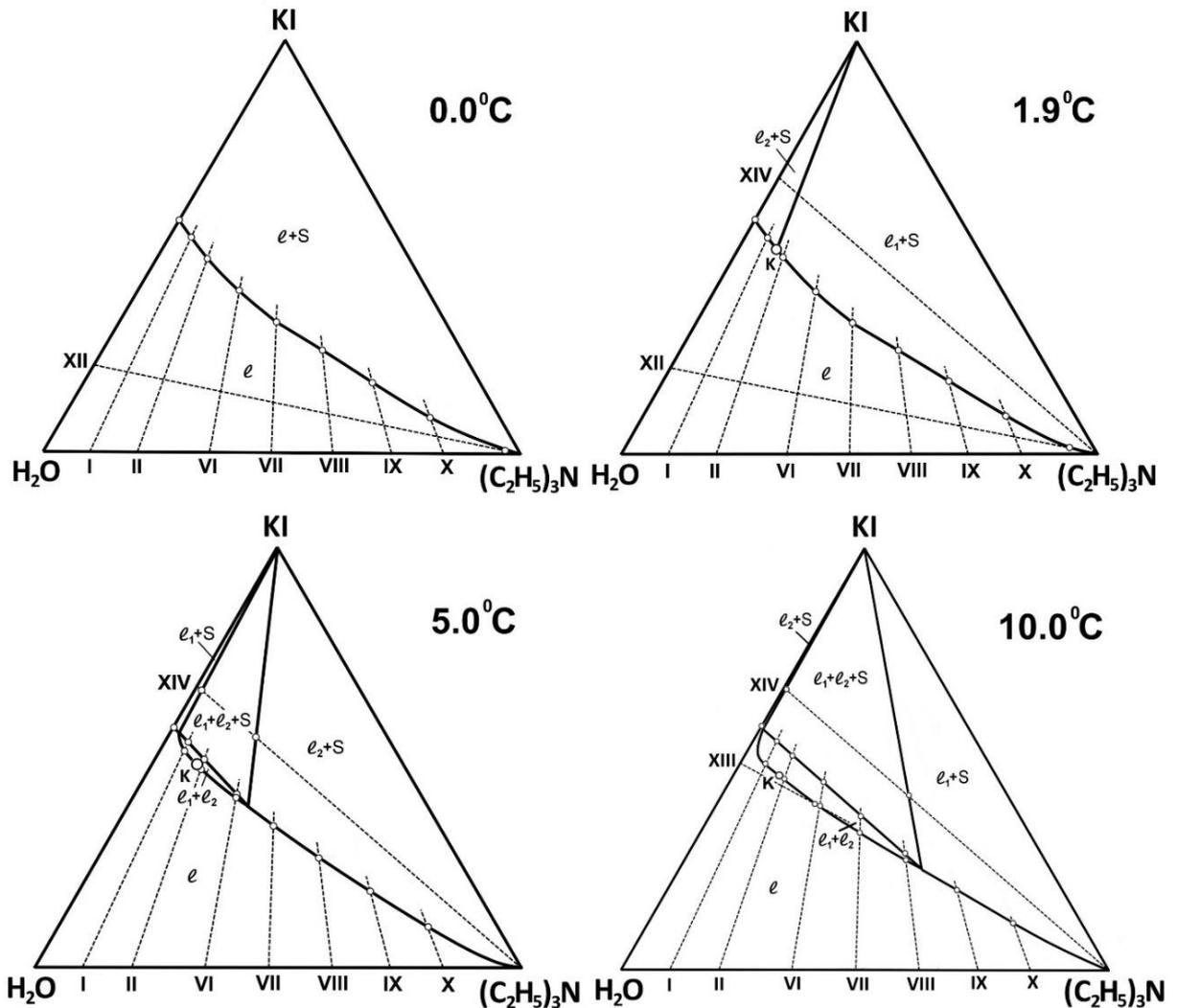


Рисунок 3.41 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 0.0, 1.9, 5.0 и 10.0°C.

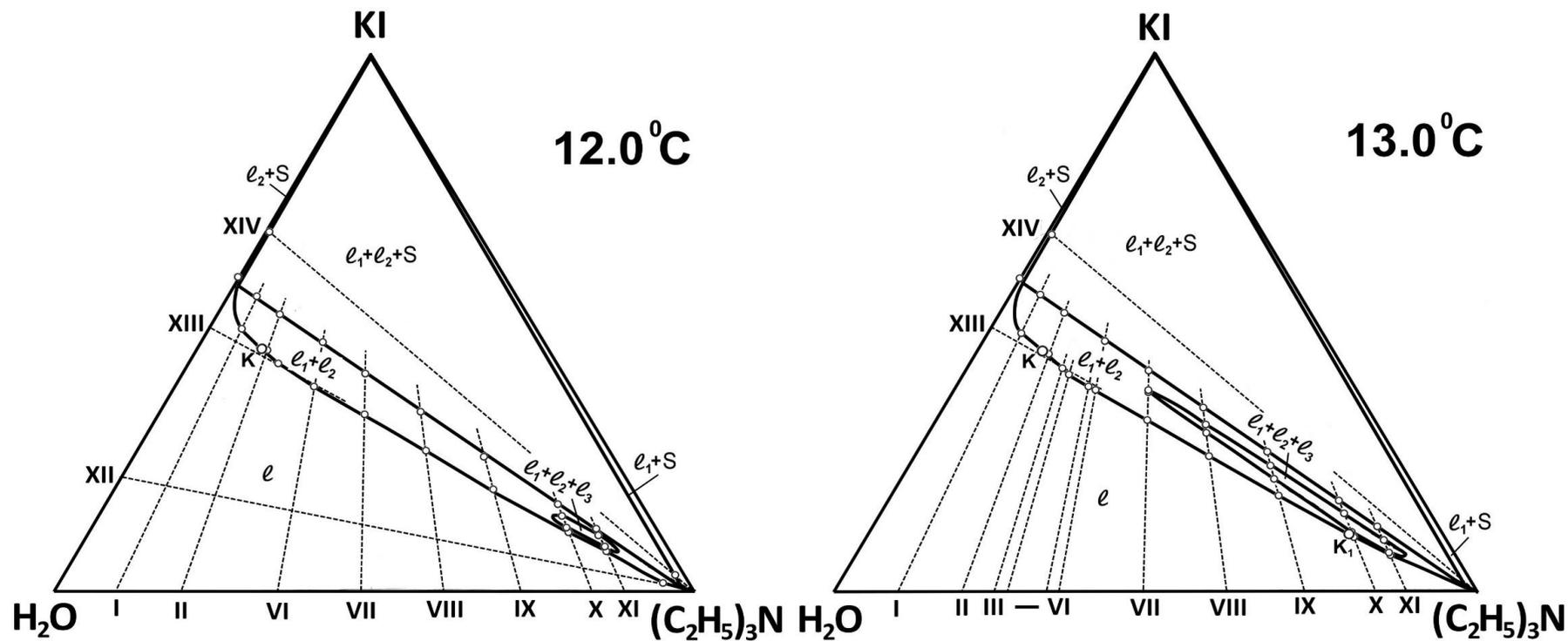


Рисунок 3.42 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 12.0 и 13.0°C.

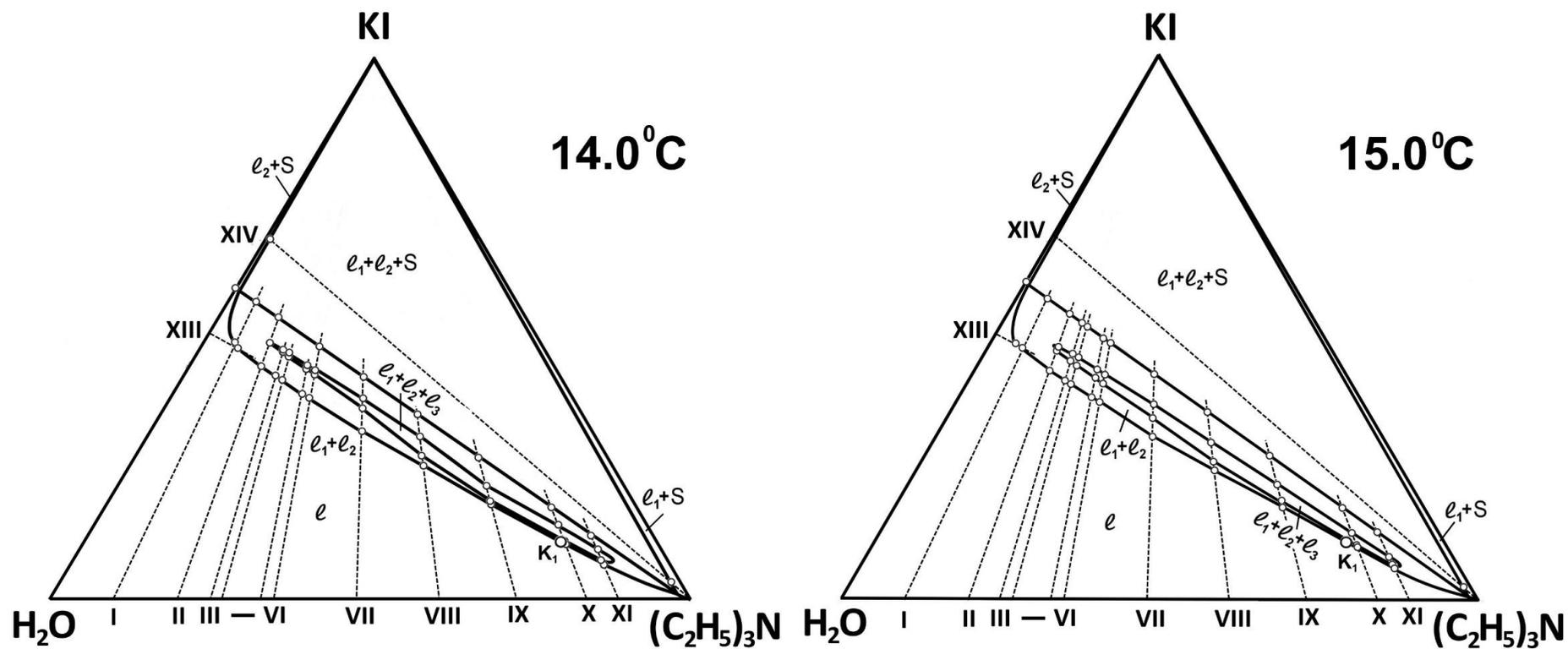


Рисунок 3.43 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 14.0 и 15.0°C.

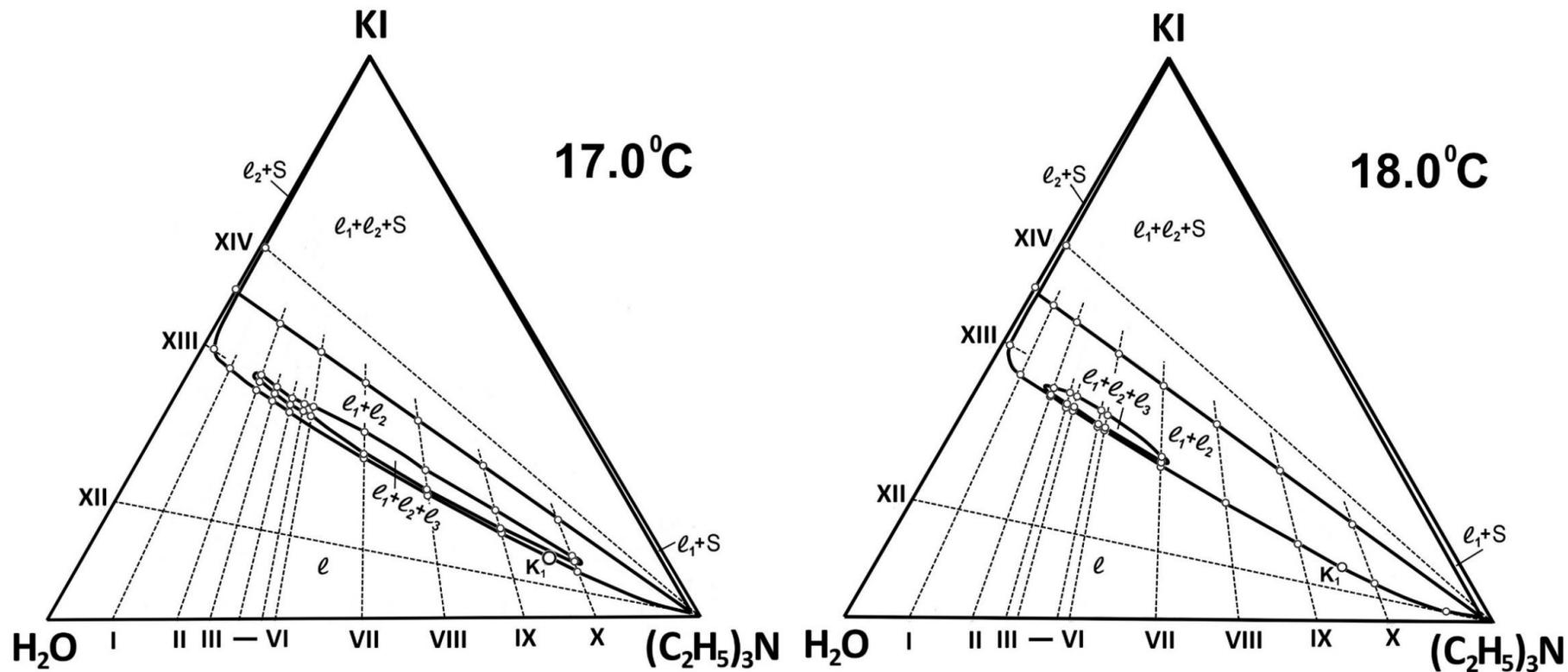


Рисунок 3.44 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 17.0 и 18.0°C.

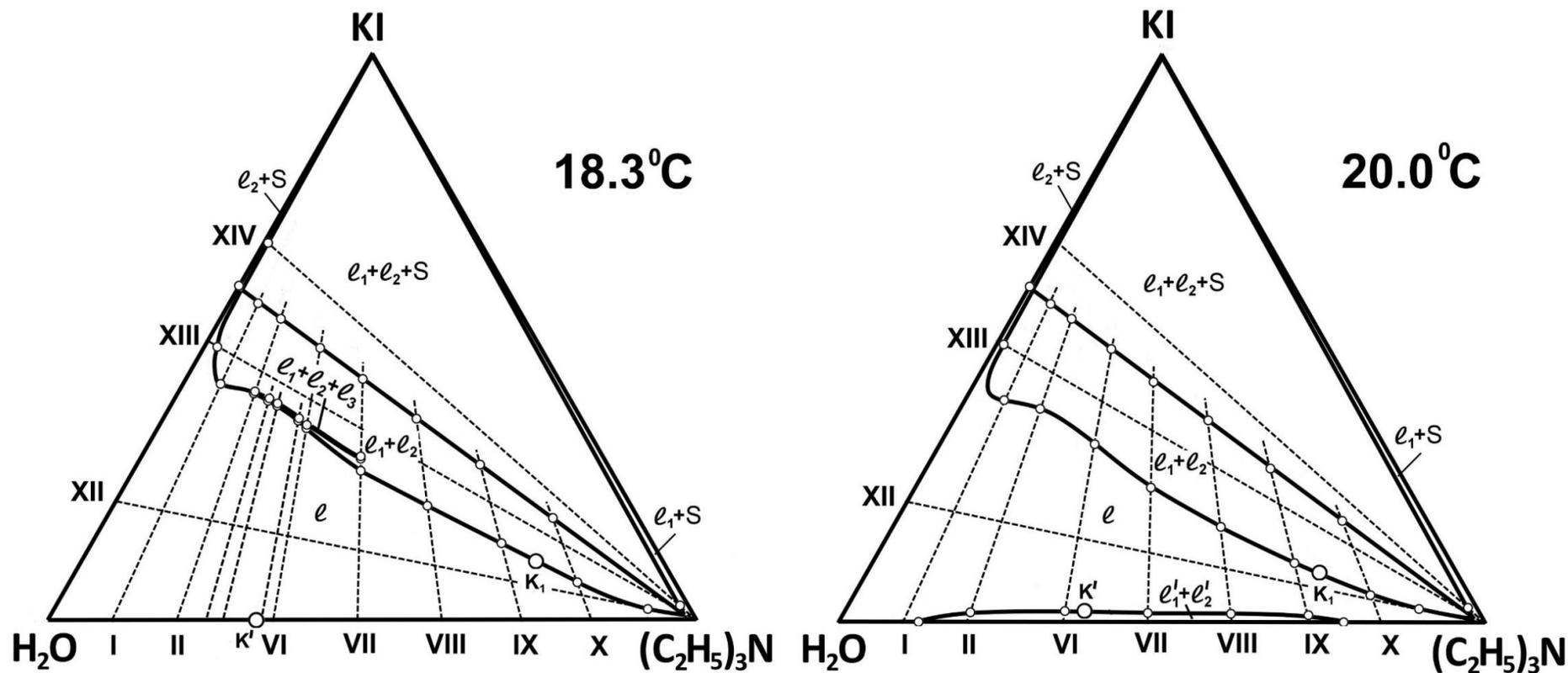


Рисунок 3.45 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 18.3 и 20.0°C.

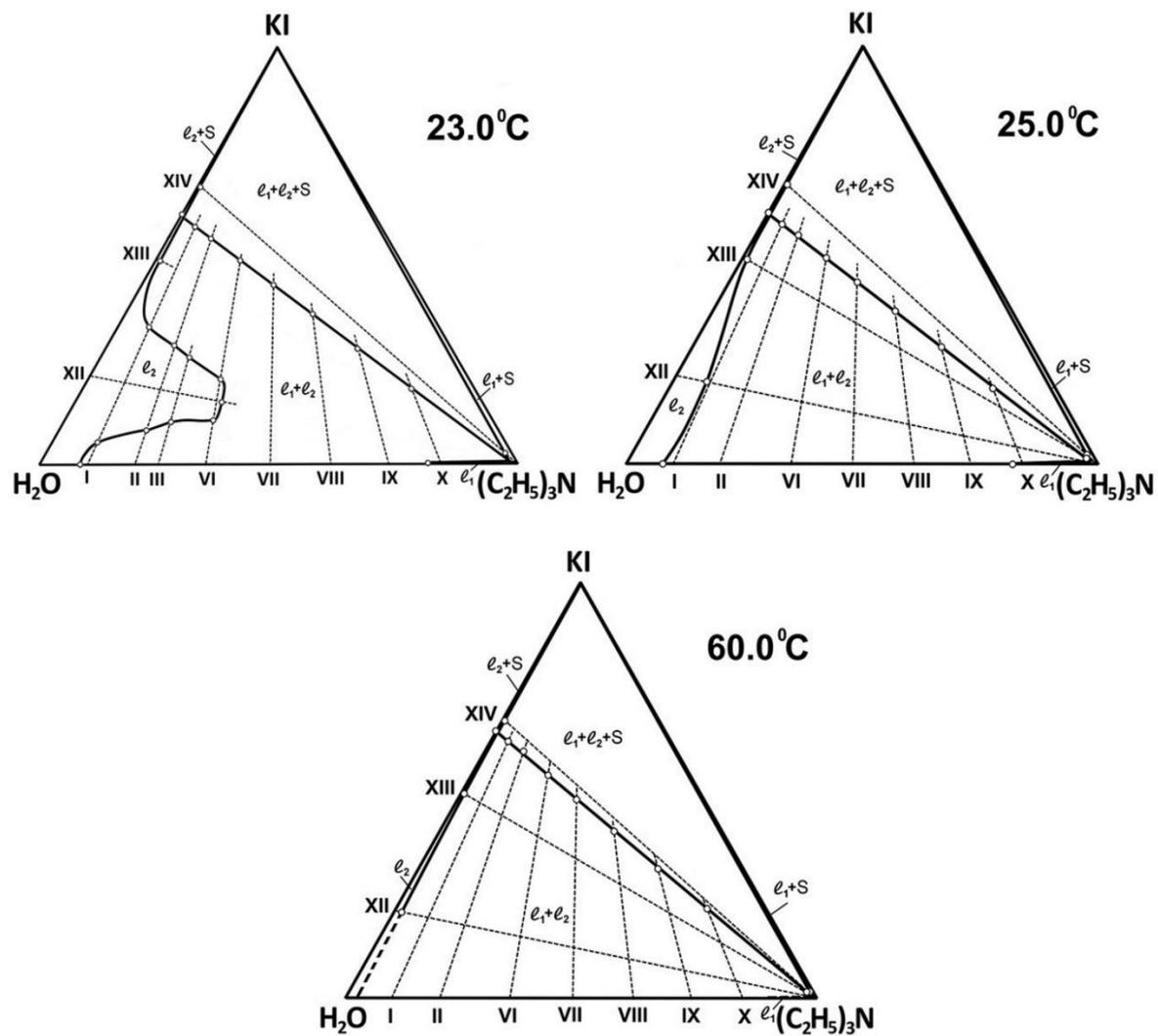


Рисунок 3.46 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин при температурах 23.0, 25.0 и 60.0°C.

3.5.1. Высаливающее действие солей в тройных системах с триэтиламином

Для количественной оценки эффекта высаливания триэтиламина из его водных растворов под действием бромида и иодида калия графически нами определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах и рассчитаны коэффициенты распределения K_p (таблицы 35 и 36, приложение). В качестве примера в таблице 3.3 представлены значения содержания этого амина в водной и органической фазах, а также коэффициент его распределения между ними при трех температурах. Значения K_p рассчитывали, как отношение концентраций триэтиламина в органической и водной фазах монотектического состояния по формуле (2.2.3.1).

Анализ полученных данных (табл. 35 и 36, приложение) показывает, что с повышением температуры органическая фаза значительно обогащается амином, в то время как в водной фазе его содержание становится незначительным. Возрастание K_p с повышением температуры (рис.3. 47) связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Сравнение коэффициентов распределения триэтиламина в системах с бромидом и иодидом калия показывает, что при всех температурах высаливающий эффект иодида выше, чем у бромида, несмотря на меньший радиус последнего и, следовательно, большую степень его гидратации. Такой парадоксальный, на первый взгляд, результат можно объяснить значительно большей растворимостью иодида калия по сравнению с бромидом калия при любой температуре (таблица 3.3).

Таблица 3.3

Влияние различных факторов (растворимость солей, радиусы ионов) на высаливающее действие солей (концентрация амина в водной и органической фазе и K_p) в тройных системах соль – вода – триэтиламин

Система	Температурный интервал исследования, °С	Температура, °С	Содержание амина в водной фазе, мас.%	Содержание амина в органической фазе, мас.%	K_p	Растворимость соли в воде, мас.%	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм
KBr – H ₂ O – (C ₂ H ₅) ₃ N	0-60	10	3.5	92.3	26	37.3	0.133 [143]	0.195 [143]
		25	2.7	94.0	35	40.4		
		40	1.9	95.4	50	43.0		
KI – H ₂ O – (C ₂ H ₅) ₃ N	0-60	10	0.9	49.8	55	57.6	0.133 [143]	0.216 [143]
		25	0.4	98.5	246	59.7		
		40	0.2	98.7	494	61.5		

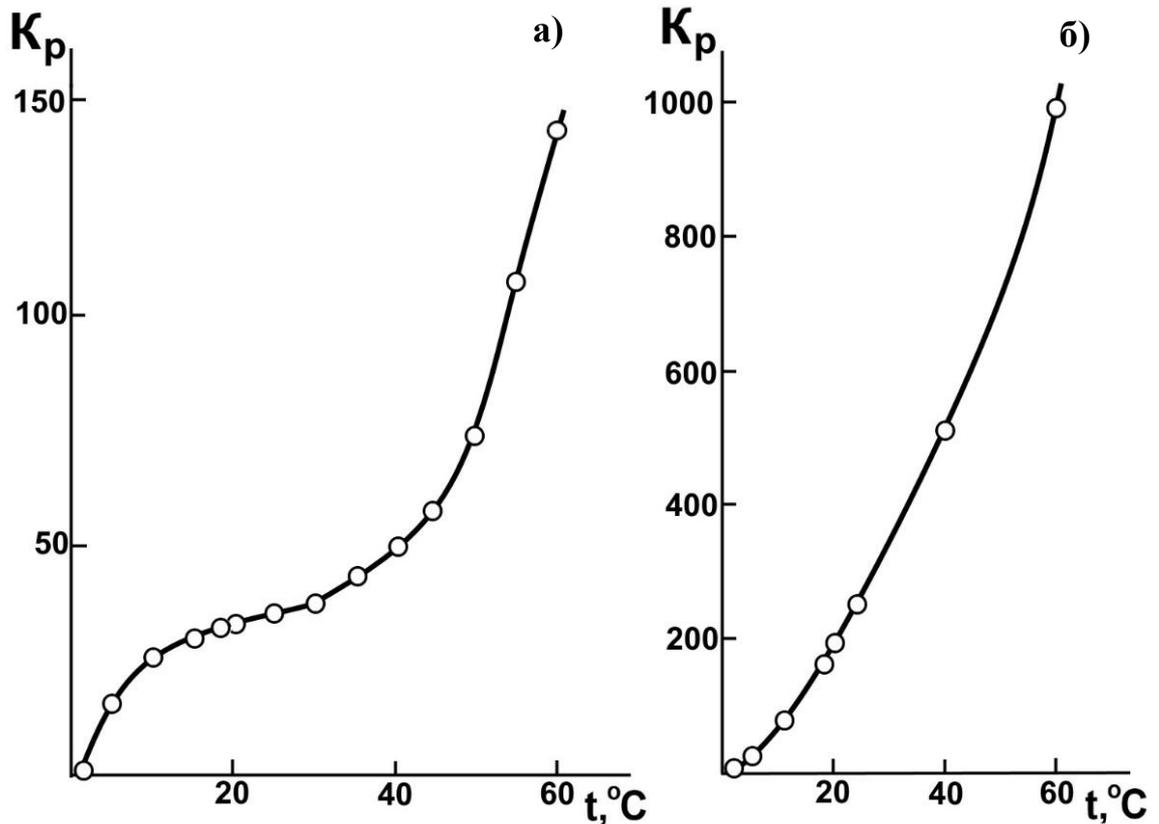


Рисунок 3.47 – Зависимость коэффициента распределения K_p триэтиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах бромид калия – вода – триэтиламин (а) и иодид калия – вода – триэтиламин (б).

Высокие значения K_p в интервале 20-60°C свидетельствуют о том, что иодид калия является эффективным высаливателем данного растворителя, несмотря на обнаруженное всаливание в смесях компонентов при небольших концентрациях соли. Исследованную систему можно использовать в качестве экстракционной для веществ различной полярности, а также для выделения триэтиламина из его водных растворов путем высаливания, поскольку его содержание в органической фазе достигает значений 98-99%.

ГЛАВА 4. ЭКСТРАКТИВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ СОЛЬ – ВОДА – АМИН

Для оценки эффективности применения аминов в экстрактивной кристаллизации и расчета выхода кристаллов соли при различных условиях в тройных системах соль – вода – амин на основе правила центра тяжести треугольника разработан оригинальный рабочий документ программы Mathcad (раздел 2.4). Указанный алгоритм включает связанные между собой следующие блоки преобразования данных: пересчет в декартовую систему, построения треугольников состава и монотектического состояния, расчет выхода соли. В качестве исходных данных для расчета по данному алгоритму используются экспериментальные данные, полученные при анализе изотермических фазовых диаграмм (составы жидких фаз монотектики), а также выбранный нами состав водно-солевого раствора и концентрации введенного амина (см. раздел 2.4).

Результаты расчета для каждой системы отображались в виде массива трехмерных данных, визуализация которых затем осуществлялась при помощи программы «Wolfram Mathematica». Эти данные представлены в виде трехмерных (3D) диаграмм, которые позволили проанализировать зависимости выхода кристаллов от содержания введенного амина и температуры для каждой концентрации соли в водно-солевых смесях. На 3D диаграммах красным и оранжевым цветом указаны области, отвечающие максимальным выходам соли. Установлено, что во всех исследованных системах выход соли возрастает с увеличением как концентрации соли в водно-солевом растворе, так и введенного амина.

Найденные зависимости выхода соли, а также полученные нами данные по составам равновесных фаз монотектики были проанализированы для нахождения оптимальных условия проведения процесса экстрактивной кристаллизации с возможностью регенерации антирастворителя в изученных тройных системах. Рассматриваемый процесс по сравнению с традиционным упариванием растворов рассматривается как менее энергозатратный. Поэтому оптимальными

температурами осаждения кристаллов соли можно считать близкие к стандартным условиям, если выход соли при этом незначительно уменьшает по сравнению с максимальным выходом при самой низкой температуре интервала исследования температурах. Отметим, что повышение температуры облегчает регенерацию антирастворителя из-за возрастания его содержания в органической фазе монотектического состояния. Таким образом, необходимо найти оптимальную температуру, близкую к стандартной, соблюдая баланс между уменьшением выхода соли и ростом концентрации амина в органической фазе. Рассмотрим, как влияют особенности фазового поведения исследованных тройных систем на выявление оптимальных условий (температуры и концентрации антирастворителя).

4.1. Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль – вода – амин

4.1.1. Формиат калия – вода – диизопропиламин (дипропиламин), формиат натрия – вода – дипропиламин

Построенные трехмерные диаграммы для обеих систем аналогичны (рисунки 4.1 и 4.2). Анализ полученных данных (табл. 37 и 38 приложение) показывает, что для любой концентрации водно-солевого раствора наибольший выход формиата калия наблюдается при температуре 10.0°C и содержании амина 90.0 мас. %.

Установлено, что в изученных системах минимальные концентрации формиата калия в водно-солевом растворе, при которых происходит экстрактивная кристаллизация, равны 63 и 67 мас.% соответственно для систем с диизопропиламином и дипропиламином. Особенность систем состоит в таком расположении монотектического треугольника на треугольнике состава, при котором выпадение незначительного количества кристаллов соли в интервале концентраций от минимальной до 75 мас.% в обеих системах происходит только

при максимальном содержании антирастворителя (90 мас.%). Поэтому для расчётов нами были выбраны насыщенные в отношении соли растворы (75-80 мас.% соли в смеси с водой), которые позволяют получить хорошие выходы соли (табл. 37 и 38 приложение).

Для одних и тех же составов водно-солевого раствора, при любых температурах интервала исследования и концентрациях введенных аминов наблюдается больший выход соли в системе с диизопропиламином. С понижением температуры выход соли возрастает и составляет 86.8% в системе с диизопропиламином и 59.7% для системы с дипропиламином при 10.0°C для водно-солевой смеси формиата калия с максимальным содержанием соли (80 мас.% соли в смеси с водой). Таким образом, для извлечения из водных растворов кристаллов формиата калия наиболее перспективным антирастворителем является диизопропиламин (таблица 4.1).

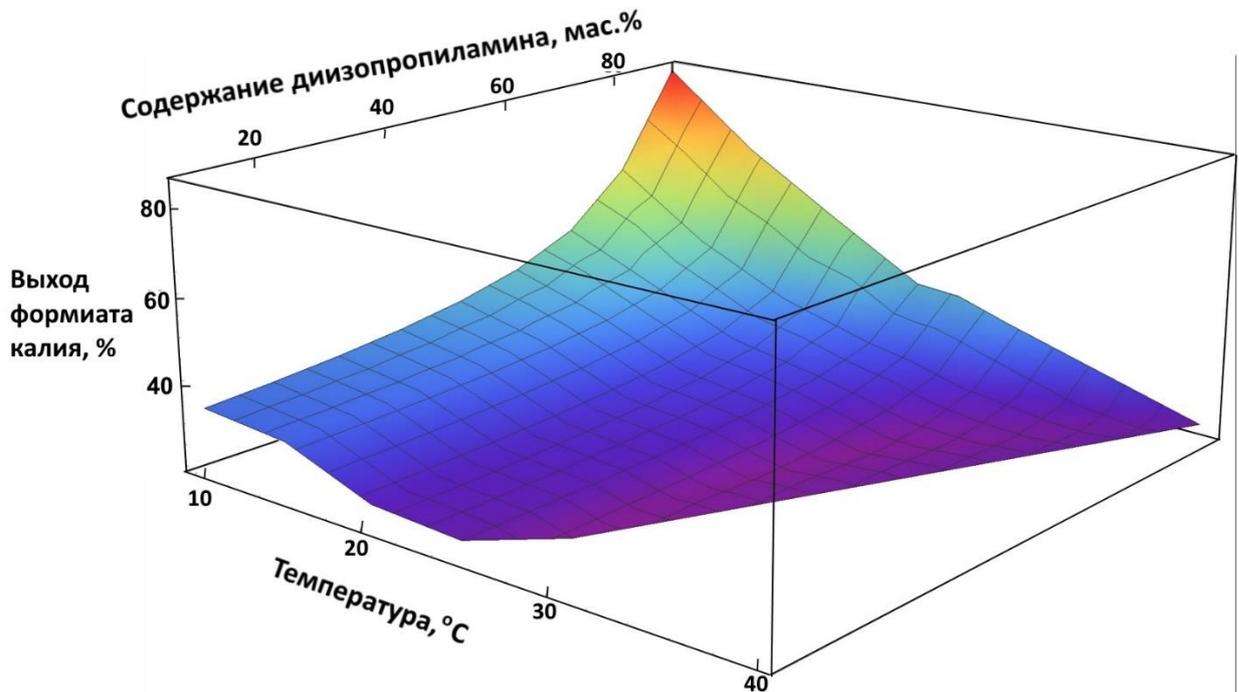


Рисунок 4.1 – Зависимость выхода кристаллов формиата калия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин (80 мас. % соли в смеси с водой).

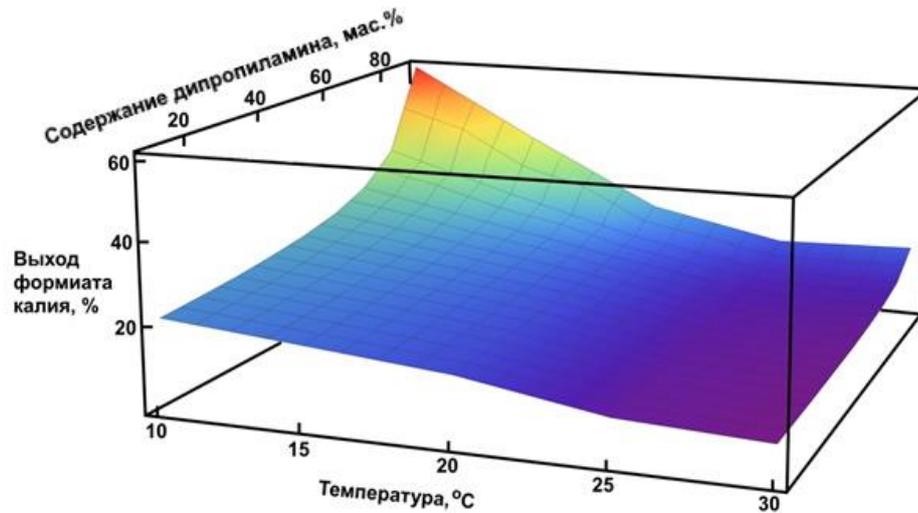


Рисунок 4.2 – Зависимость выхода кристаллов формиата калия от содержания введенного дипропиламина и температуры в тройной системе формиат калия – вода – дипропиламин (80 мас. % соли в смеси с водой).

Содержание аминов в органической фазе монотектического состояния при всех температурах интервала исследования относительно велико (более 96 мас.%, табл. 18 и 28), что позволяет эффективно регенерировать эти антирастворители при любой температуре. При 10.0°C в этой фазе содержание аминов приблизительно одинаковое (96.5 мас.% диизопропиламина и 97.1 мас.% дипропиламина), в то время как в водной фазе существенно отличается (0.1 мас.% диизопропиламина и 0.7 мас.% дипропиламина). Поэтому в случае использования дипропиламина его потери при проведении экстрактивной кристаллизации будут большими и, возможно, потребуются дополнительная операция по его извлечению.

В рассматриваемых системах выход соли существенно падает с повышением температуры. При температуре 25.0°C выход кристаллов формиата калия в ~ 2.7 и ~ 3.6 раза, соответственно, меньше для систем с диизопропиламином и дипропиламином, чем при 10.0°C (табл. 37 и 38 приложение). Таким образом, для сохранения высокого выхода кристаллизацию этой соли выгоднее проводить при самой низкой температуре интервала исследования (10.0°C) с возможностью успешной регенерации антирастворителей.

В двойной системе формиат натрия – вода в интервале 15.3-27.9°C образует дигидрат [104], поэтому для изучения возможности получения безводной соли под действием дипропиламина расчеты проводили в интервале 30.0-60.0°C. Как и в случае формиата калия, кристаллизация формиата натрия осуществлялась только в насыщенных водно-солевых растворах (50 и 51 мас. % соли). Меньшая растворимость и высаливающее действие соли натрия (по сравнению с солью калия) приводит к отсутствию расслаивания при концентрациях дипропиламина выше 84.0 мас.% (табл. 39, приложение). При этой концентрации амина максимальный выход соли будет наблюдаться для раствора, содержащего 51 мас. % формиата натрия при температуре 30.0°C и составит 16.0% (рисунок 4.3, табл. 39, приложение). Эти условия являются не только оптимальными для получения безводного формиата натрия, но и для регенерации амина (86.0 мас.% в органической фазе монотектического состояния, табл. 29 приложение). В случае проведения процесса при температурах ниже 27.9°C из растворов будет осажаться дигидрат или тригидрат формиата натрия (раздел 3.1.1.1), возможно, с большим выходом.

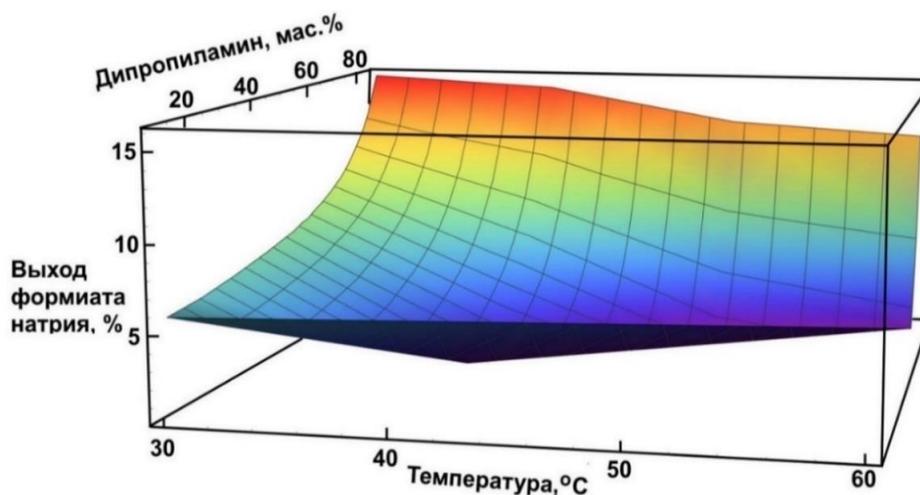


Рисунок 4.3 – Зависимость выхода кристаллов формиата натрия от содержания введенного дипропиламина и температуры в тройной системе формиат натрия – вода – дипропиламин (51 мас. % соли в смеси с водой).

В таблице 4.1 представлены основные результаты исследования экстрактивной кристаллизации в рассмотренных тройных системах формиат щелочного металла – вода – амин.

Таблица 4.1

Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах формиат щелочного металла – вода – амин

Тройная система	Температурный интервал исследования, °С	Минимальная концентрация соли в водно-солевой смеси, мас. %	Содержание соли в водно-солевой смеси, мас. %	Оптимальные условия проведения процесса		
				температура, °С	концентрация амина, мас. %	выход соли, %
Формиат калия – вода – диизопропиламин	10-60	63	75-80* 80	10	90	86.8
Формиат калия – вода – дипропиламин	10-60	67	75-80* 80	10	90	59.7
Формиат натрия – вода – дипропиламин	30-60	47	50, 51* 51	30	84	16.0

* Насыщенные растворы

4.1.2. Нитрат натрия – вода – диизопропиламин (дипропиламин, триэтиламин), нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин

Была проведена оценка эффективности применения аминов (диизопропиламин, дипропиламин, триэтиламин) в экстрактивной кристаллизации нитрата натрия. Для этого были выбраны ненасыщенные водно-солевые растворы, содержащие 43, 44, 45, 46 и 47 мас. % нитрата натрия (табл. 40-42, приложение). Для расчета выхода соли в системе с триэтиламином использовали данные, полученные в работе [15]. Построенные трехмерные диаграммы для всех систем аналогичны (рис. 4.4-4.6).

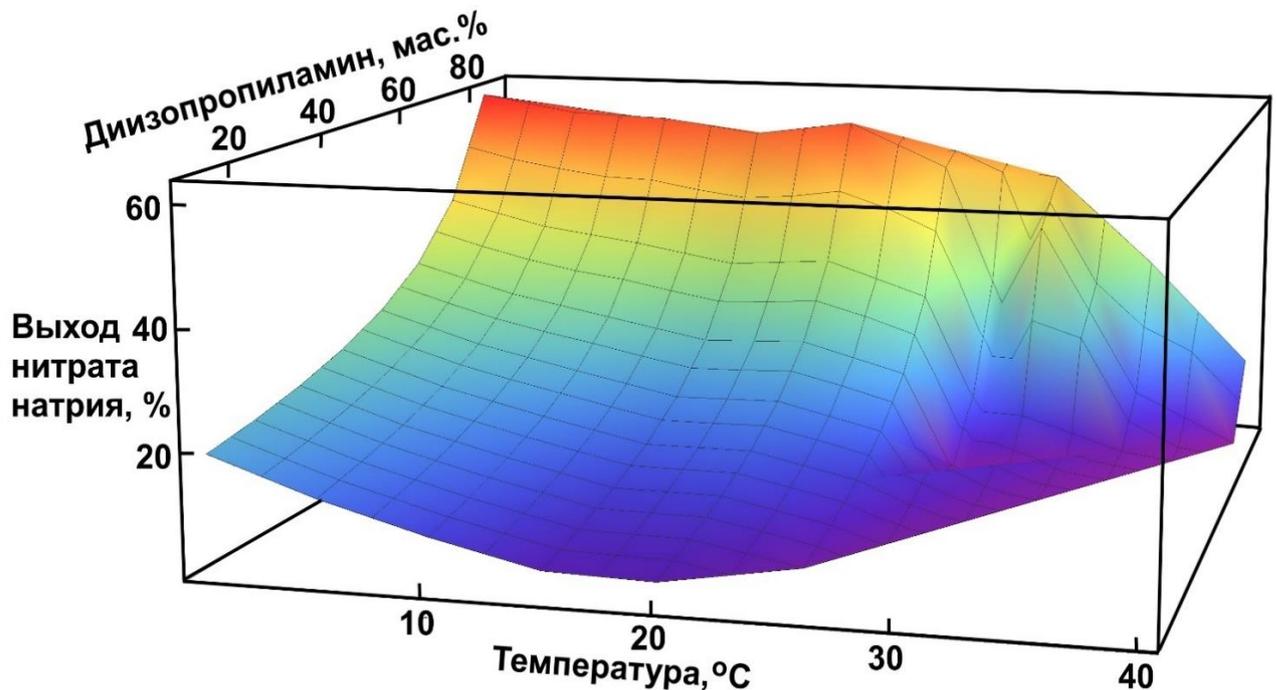


Рисунок 4.4 – Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин (47 мас. % соли в смеси с водой).

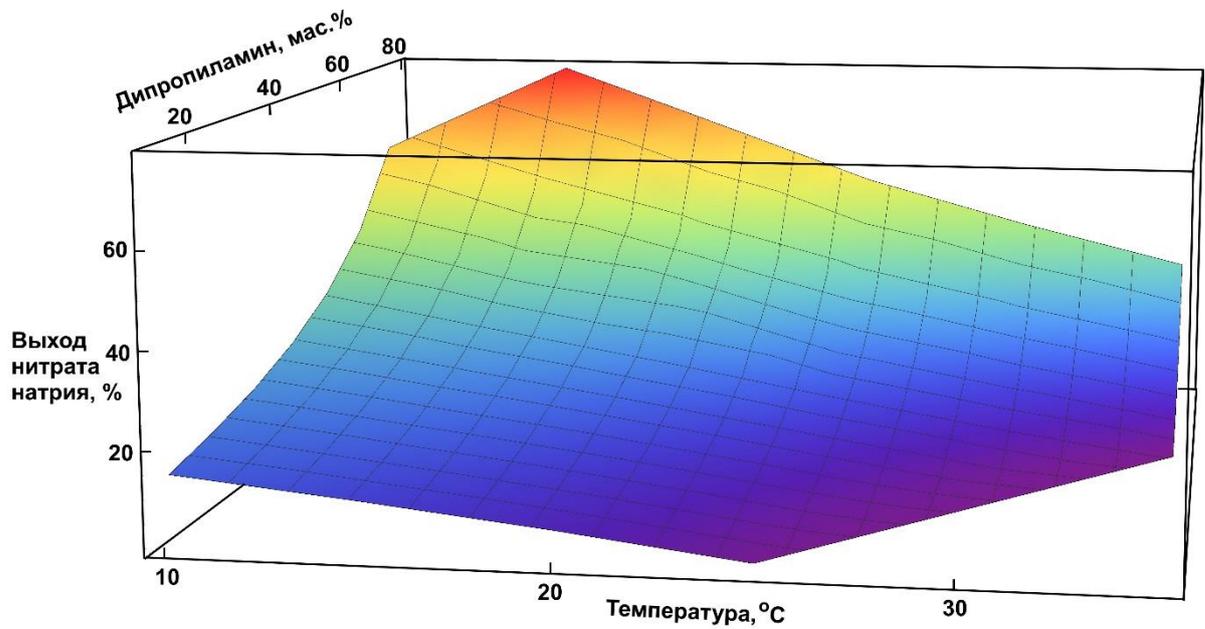


Рисунок 4.5 – Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания введенного дипропиламина и температуры в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин (47 мас. % соли в смеси с водой).

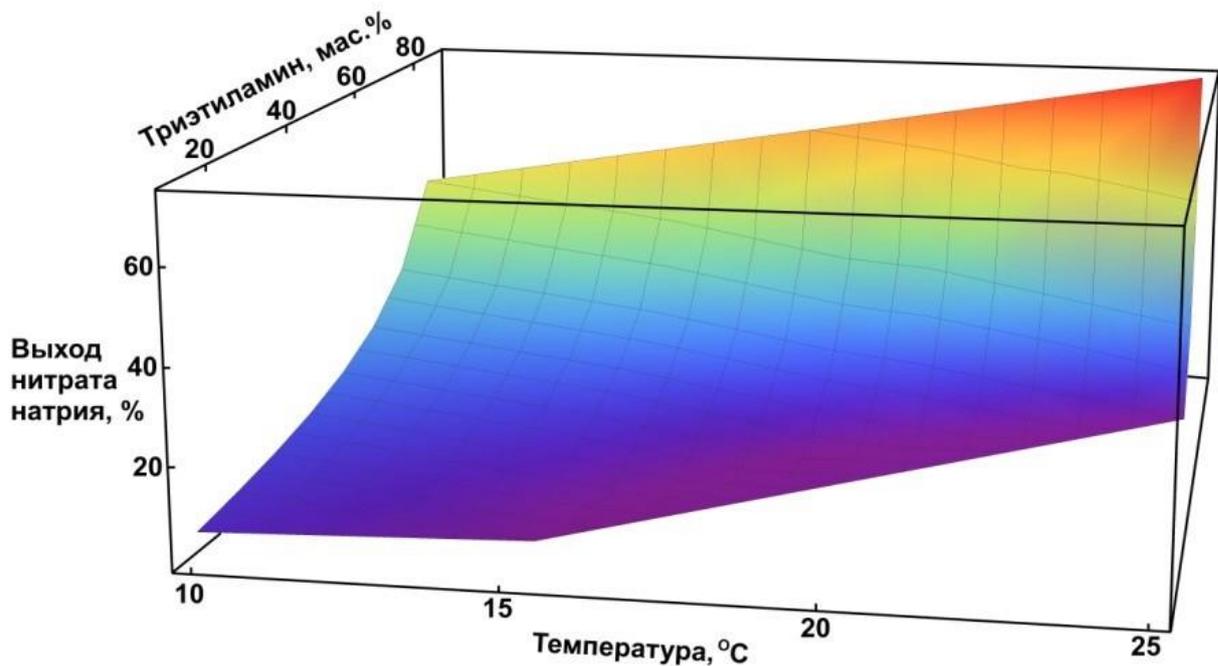


Рисунок 4.6 – Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе нитрат натрия – вода – триэтиламин (47 мас. % соли в смеси с водой).

Максимальный выход нитрата натрия (47 мас.% в водно-солевом растворе) в системе с диизопропиламином (62.8%) реализуется при 0°C и 80.0 мас.% амина. Тем не менее, эта температура не является оптимальной для проведения процесса, поскольку ее поддержание требует энергетических затрат. При этом повышение температуры до 20.0°C снижает выход соли не более чем на 5%, что позволяет считать эту температуру оптимальной для кристаллизации соли (выход 59.4%). Дальнейшее повышение температуры ведет к резкому снижению выхода соли. Кроме того, эта температура оказывается также более выгодной (по сравнению с 0°C) для регенерации амина за счет возрастания его содержания в органической фазе (табл. 19). Отметим, что уменьшение содержания нитрата натрия в водно-солевом растворе на 1 мас.% при 20.0°C снижает выход соли примерно на 3%.

В тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин лучший выход соли составляет 78.0% при введении 80 мас.% амина и температуре 15.0°C. Дальнейшее повышение температуры ведет к резкому снижению выхода соли (на 10-14% на каждые 5 градусов). При 15.0°C содержание дипропиламина в органической фазе монотектического состояния имеет приемлемое для его регенерации значение (87.2 мас.%, табл. 30), что позволяет считать эту температуру оптимальной для регенерации антирастворителя и кристаллизации соли.

Особенность системы с триэтиламином состоит в том, что при температурах ниже 25°C и концентрации амина 90 мас. % фигуративная точка находится в области насыщенных растворов, т.е., невозможно провести отделение фазы амина из-за отсутствия расслаивания. Поэтому максимальный выход соли (79.4 %) наблюдается при указанном содержании триэтиламина и температуре 25°C (табл. 42, приложение). При этом содержание амина (93.5 мас.%, табл. 43) позволяет его

эффективно регенерировать и считать эту температуру оптимальной для кристаллизации соли. Отметим, что в системах с диизопропиламином и дипропиламином по сравнению с системой с триэтиламином наилучшие выходы кристаллов нитрата натрия возможно получить при введении только 80 мас.% амина, но при этом содержание антирастворителя в органической фазе ниже.

Для расчета массы выпавших в осадок солей (нитраты калия и цезия) под действием триэтиламина использовали данные, полученные авторами [16, 17]. Были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 20.0, 21.0, 22.0 мас. % нитрата калия и 18.0, 19.0, 20.0, 21.0 мас.% нитрата цезия при 20.0 и 25.0°C. Установлено, что максимальный выход в системах нитрат калия (цезия) – вода – триэтиламин был равен 68.9% (22 мас.% раствор нитрата калия) и 66.2% (21 мас.% раствор нитрата цезия) при 20.0°C и 90 мас.% введенного амина (табл. 44 и 45, приложение). Указанная температура является оптимальной, т.к. в обеих системах повышение температуры даже на 5 градусов (до 25.0°C) ведет к резкому снижению выхода соли. Отметим, что нитраты калия и цезия обладают близкими значениями растворимости и высаливающего действием, что находит отражение в близких значениях выхода кристаллов солей.

Обнаруженные закономерности распространяется на все проанализированные концентрации водно-солевых растворов амина (табл. 44 и 45, приложение). Для примера были построены 3D диаграммы зависимостей выхода кристаллов указанных солей от содержания введенного амина и температуры для растворов с 22 мас.% нитрата калия (рис. 4.7) и с 21 мас. % нитрата цезия (рис. 4.8). Они подтверждают сделанные выводы относительно оптимальных условий кристаллизации солей.

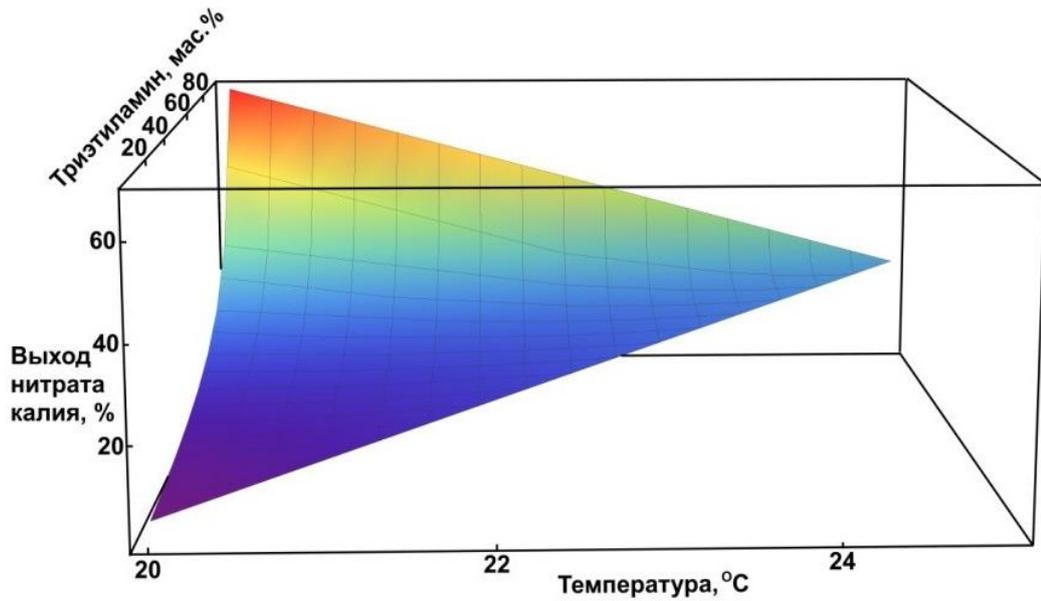


Рисунок 4.7 – Зависимость выхода кристаллов нитрата калия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе нитрат калия – вода – триэтиламин (22 мас. % соли в смеси с водой).

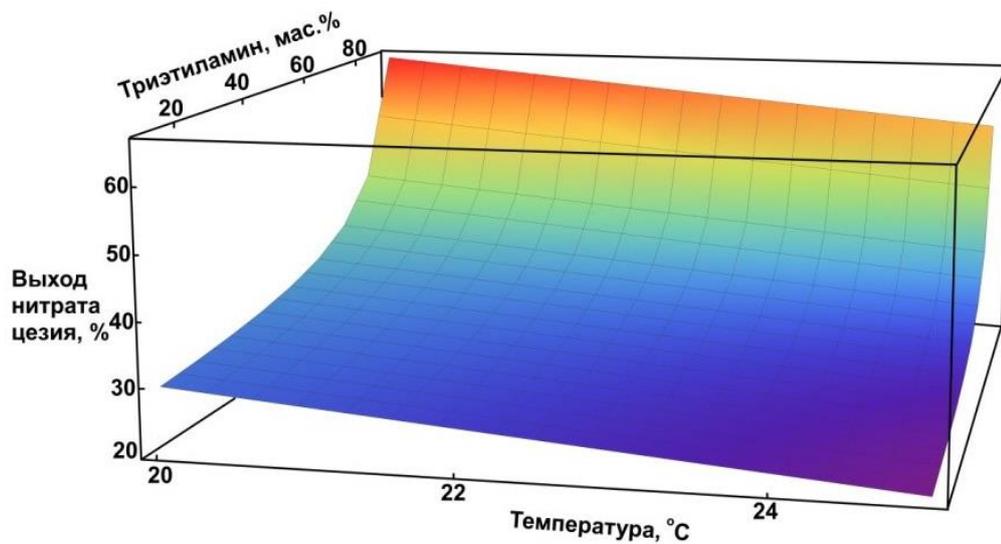


Рисунок 4.8 – Зависимость выхода кристаллов нитрата цезия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин (21 мас. % соли в смеси с водой).

В таблице 4.2 представлены основные результаты исследования экстрактивной кристаллизации в рассмотренных тройных системах нитрат щелочного металла – вода – амин.

Таблица 4.2

Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах нитрат щелочного металла – вода – амин

Тройная система	Температурный интервал исследования, °С	Минимальная концентрация соли в водно-солевой смеси, мас.%	Содержание соли в водно-солевой смеси, мас.%	Оптимальные условия проведения процесса		
				температура, °С	концентрация амина, мас.%	выход соли, %
Нитрат натрия – вода – диизопропиламин	-17-90	30	43-47* 47	20.0	80	59.4
Нитрат натрия – вода – дипропиламин	0-60	19	43-47* 47	15.0	80	78.0
Нитрат натрия – вода – триэтиламин	-17-25	29	43-47* 47	25.0	90	79.4
Нитрат калия – вода – триэтиламин	5-25	11	20-22* 22	20.0	90	68.9
Нитрат цезия – вода – триэтиламин	5-25	10	18-21* 21	20.0	90	66.2

* Ненасыщенные растворы

4.1.3. Хлорид натрия – вода – диизопропиламин (дипропиламин), бромид калия – вода – пиридин (триэтиламин), иодид калия – вода – диизопропиламин (триэтиламин)

Для оценки и сравнения эффективности применения ароматического и алифатического аминов (пиридина и триэтиламина) в экстрактивной кристаллизации бромида калия были проведены расчеты для ненасыщенного водно-солевого раствора (38 мас. % соли). Расчеты показали, что выход кристаллов бромида калия в присутствии второй жидкой фазы для системы с пиридином составляет около 40% при введении 60 мас.% амина и высокой температуре 70.0°C (табл. 48, приложение). Понижение температуры или добавление антирастворителя, достаточного для хорошего выхода соли, приведет к смещению фигуративной точки на диаграмме в область насыщенных растворов, отсутствию расслаивания в смесях и невозможности регенерации амина.

В системе с триэтиламином максимальный выход бромида калия из водно-солевого раствора реализуется при 15.0°C и 90.0 мас.% амина и составляет 73.7% (табл. 49, приложение). Повышение температуры на 3-5 градусов ведет к резкому снижению выхода соли, поэтому указанную температуру можно считать оптимальной. При 15.0°C высокое содержание амина в органической фазе (92.9 мас.%) способствует его хорошей регенерации. Построенная 3D диаграмма (рис. 4.9) подтверждает сделанные выводы относительно оптимальных условий кристаллизации бромида калия при введении триэтиламина.

Очевидно, что триэтиламин по сравнению с пиридином является лучшим антирастворителем для бромида калия в рассмотренном температурном интервале. Он эффективно снижает растворимость этой соли в водно-органическом растворе и его легче регенерировать из органической фазы для повторного использования. Согласно литературным данным, данные факты объясняются более сильными межмолекулярными взаимодействиями в двойной гомогенной системе вода – пиридин [78] по сравнению с расслаивающейся системой вода – триэтиламин. Таким образом, на примере этих тройных систем показана эффективность алифатического амина перед ароматическим амином в процессе экстрактивной кристаллизации бромида калия.

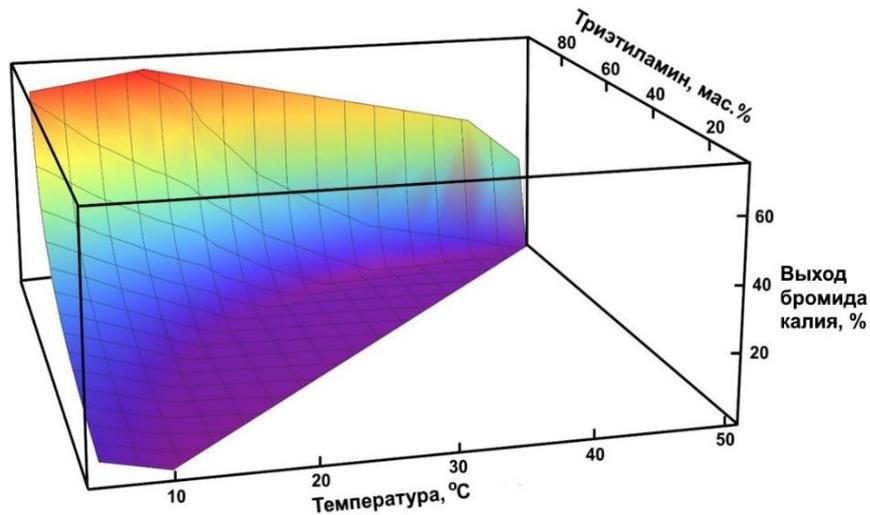


Рисунок 4.9 – Зависимость выхода кристаллов бромида калия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин (38 мас. % соли в смеси с водой).

В системах с хлоридом натрия для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием как диизопропиламина, так и дипропиламина были выбраны ненасыщенные водно-солевые растворы, содержащие 25 и 26 мас. % хлорида натрия (табл. 50 и 51, приложение). Полученные нами данные представлены для 26%-ного раствора хлорида натрия (рис. 4.10 и 4.11).

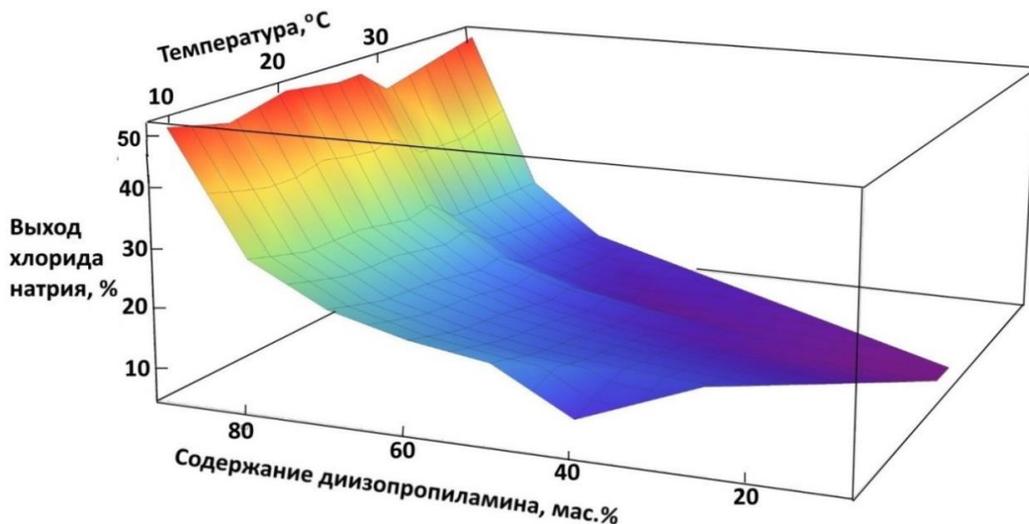


Рисунок 4.10 – Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин (26 мас. % соли в смеси с водой).

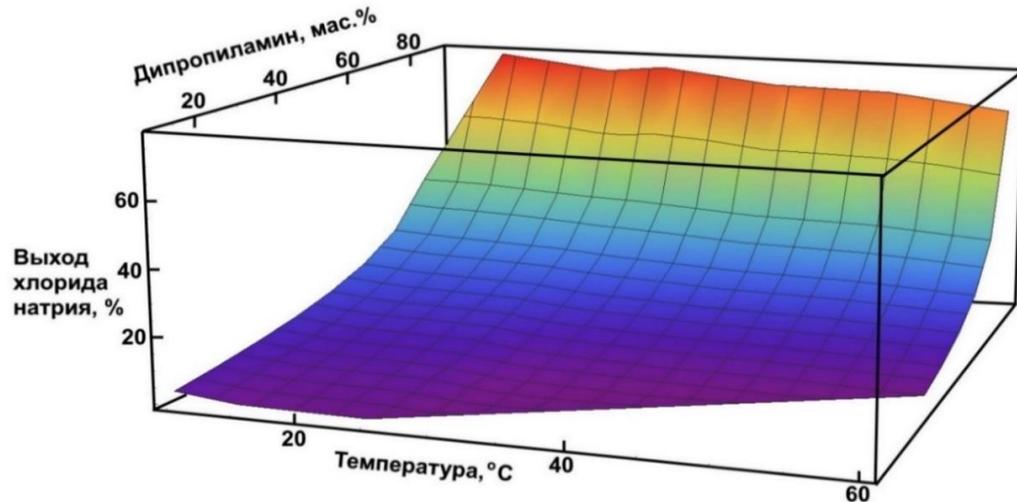


Рисунок 4.11 – Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания введенного дипропиламина и температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – дипропиламин (26 мас. % соли в смеси с водой).

Видно, что лучшие выходы соли соответствуют температурам, близким к 10.0°C и 28.0°C. Для экстрактивной кристаллизации температура 10.0°C неудобна, поскольку ее поддержание требует энергетических затрат. При введении 90.0 мас. % диизопропиламина оптимальным для кристаллизации является интервал 25.0-30.0°C с выходом соли 45.4-51.5%, который достигает своего максимального значения при 28.0°C. (табл. 50, приложение).

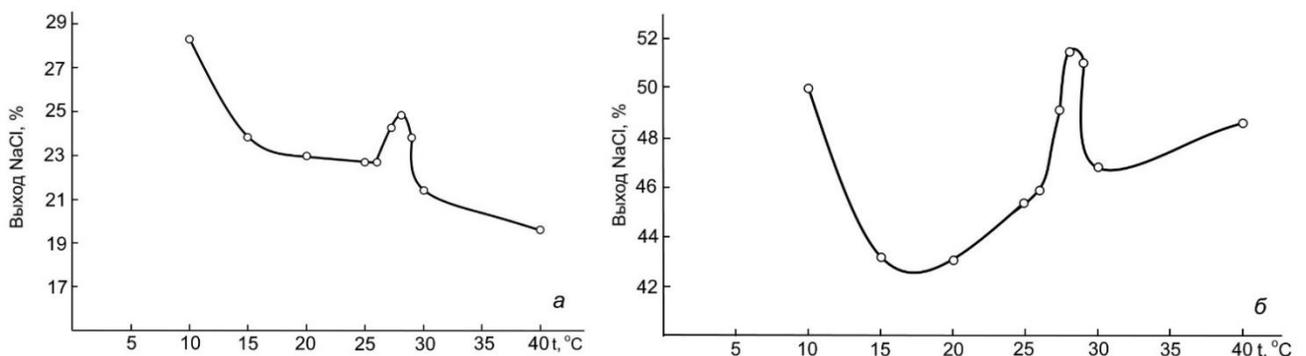


Рисунок 4.12 – Зависимость выхода хлорида натрия для ненасыщенного раствора, содержащего 26 мас. % соли от температуры при постоянном содержании 80% (а), 90% (б) введенного диизопропиламина.

Таким образом, эти условия можно считать оптимальными для кристаллизации хлорида натрия из его 26%-ного раствора. Содержание диизопропиламина (91.6-92.6 мас.%) органической фазе монотектического состояния в этом оптимальном температурном интервале благоприятно для его регенерации (таблица 17, приложение).

Для 26%-ного раствора хлорида натрия при введении 90 мас.% дипропиламина максимальный выход соли (78.4%) наблюдается при 15.0°C. Повышение температуры до 30.0 °C незначительно понижает выход соли до 76.1%. Таким образом, температурный интервал 15.0-30.0°C можно считать оптимальным для кристаллизации хлорида натрия и регенерации из органической фазы введенного дипропиламина за счет его высокого содержания (92.5-93.0 мас.%, таблица 27, приложение). Применение этого амина выгоднее по сравнению с диизопропиламином для получения указанной соли за счет большего выхода.

Для расчета массы выпавшего в осадок иодида калия были выбраны водно-солевые растворы, содержащие 55, 56 и 57 мас. % в системе с диизопропиламином и 61 и 62 мас.% для системы с триэтиламином в интервале 10.0-40.0°C (табл. 52 и 53, приложение). Иодид калия оказывает всаливающее действие на водно-аминовые смеси, что приводит к невозможности провести кристаллизацию этой соли с приемлемым выходом при пониженных температурах с возможностью регенерации антирастворителя.

Особенность системы с триэтиламином состоит в таком расположении монотектического треугольника на треугольнике состава, при котором кристаллизация соли с незначительным выходом в интервале концентраций 49-60 мас.% происходит только при содержании 90 мас.% антирастворителя. Поэтому для расчётов нами были выбраны насыщенные растворы соли с концентрацией выше 60 мас.%. Для выявления оптимальных условий построены зависимости выхода кристаллов иодида калия от содержания введенного амина и температуры для ненасыщенного раствора с концентрацией 57 мас.% иодида калия (система с диизопропиламином) (рис. 4.13) и для насыщенного раствора, содержащего 62 мас. % соли (система с триэтиламином) (рис. 4.14).

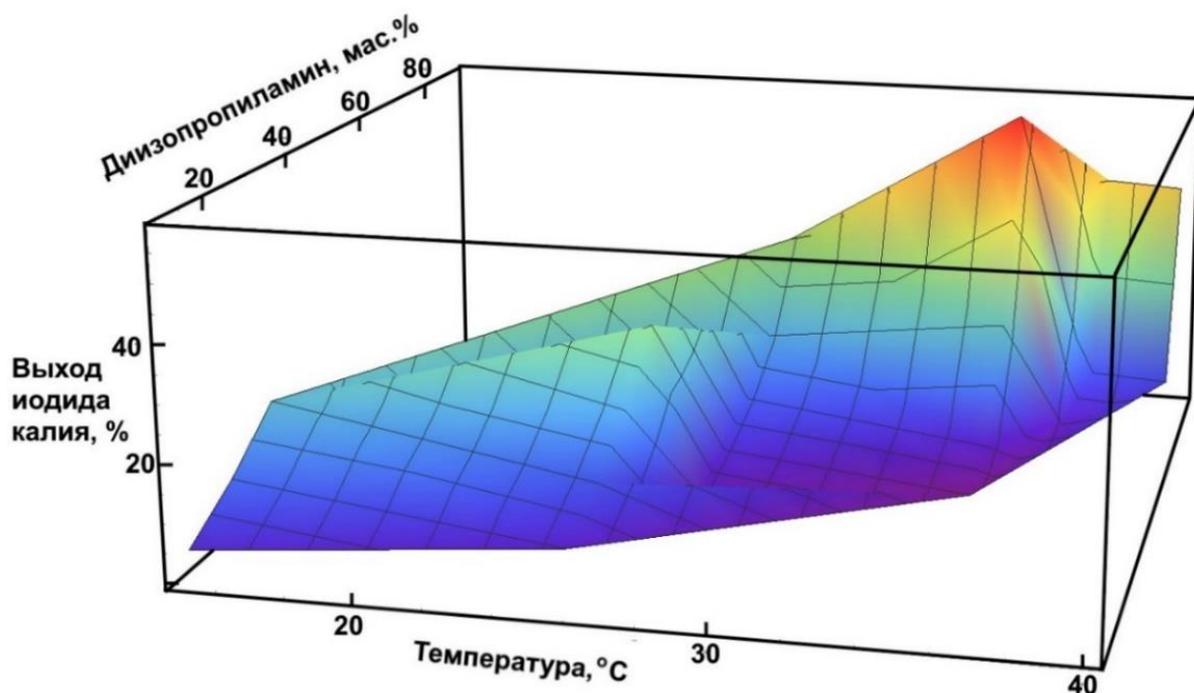


Рисунок 4.13 – Зависимость выхода кристаллов иодида калия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе иодид калия – вода – диизопропиламин (57 мас. % соли в смеси с водой).

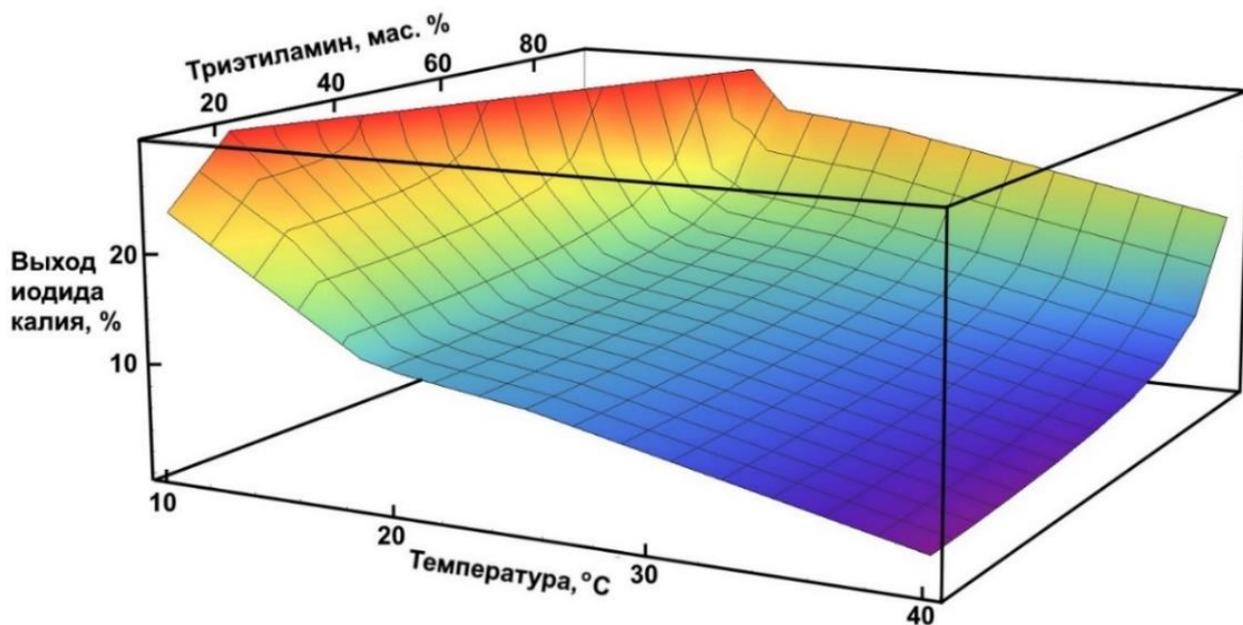


Рисунок 4.14 – Зависимость выхода кристаллов иодида калия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин (62 мас. % соли в смеси с водой).

Вследствие всаливающего действия иодида калия при температурах ниже 35.0°C и концентрации диизопропиламином меньше 90 мас. % фигуративная точка на треугольнике состава находится в области насыщенных растворов. Таким образом, отсутствие расслаивания не позволяет провести регенерацию антирастворителя. Максимальный выход соли (58.6%) (табл. 52, приложение) выявлен при 35.0°C . Указанные условия можно считать оптимальными, поскольку их изменение ведет к значительному снижению выхода соли. Содержание диизопропиламина в органической фазе монотектического состояния (табл. 20, приложение) при 35.0°C благоприятно для его регенерации.

В системе с триэтиламином его содержание в органической фазе монотектического состояния и выход иодида калия имеют приемлемые значения выше 18.3°C . Выход незначительно снижается в интервале $18.3-25.0^{\circ}\text{C}$ (табл. 53, приложение), поэтому его можно считать оптимальным для кристаллизации этой соли. Содержание триэтиламина в органической фазе монотектического состояния (97.5-98.5 мас.%, табл. 36, приложение) при этих условиях благоприятно для его регенерации.

Сравнение результатов экстрактивной кристаллизации иодида калия показало, что в системе с диизопропиламином возможно извлечение соли с хорошим выходом (58.6%) из ненасыщенных водно-солевых растворов, в то время как в системе с триэтиламином происходит кристаллизация соли только из насыщенных растворов с гораздо меньшими выходами (29.7%).

В таблице 4.3 представлены основные результаты исследования экстрактивной кристаллизации в рассмотренных тройных системах.

Таблица 4.3

Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах галогенид щелочного металла – вода – амин

Тройная система	Температурный интервал исследования, °С	Минимальная концентрация соли в водно-солевой смеси, мас.%	Содержание соли в водно-солевой смеси, мас.%	Оптимальные условия проведения процесса		
				температура, °С	концентрация амина, мас.%	выход соли, %
Бромид калия – вода – пиридин	10-90	35	38*	70.0	60	39.5
Хлорид натрия – вода – диизопропиламин	10-90	24	25, 26* 26	25.0-30.0	90	45.4-49.1
Иодид калия – вода – диизопропиламин	0-60	43	55-57* 57	35.0	90	58.6
Хлорид натрия – вода – дипропиламин	10-60	16	25, 26* 26	15.0-30.0	90	76.1-78.4
Бромид калия – вода – триэтиламин	0-60	18	38*	15.0	90	73.7
Иодид калия – вода – триэтиламин	0-60	49	61, 62** 62	18.3-25.0	90	24.1-29.4

* Ненасыщенные растворы

** Насыщенные растворы

Для регенерации аминов из органической фазы и их повторного использования в процессе экстрактивной кристаллизации предложим два способа. Первый способ заключается в удалении воды дешевым осушителем, например оксидом или хлоридом кальция, сульфатом магния, гидроксидом натрия. Второй способ заключается в фракционной дистилляции органической фазы. Преимущество этого метода заключается в получении более чистого антирастворителя по сравнению с первым способом. Однако изученные амины образуют азеотропные смеси с водой (см. глава 2), в результате чего происходит снижение выхода целевого продукта. Поэтому более целесообразно совместить первый и второй способы, то есть проводить осушку с последующей дистилляцией. В том случае, если растворимость амина в водно-солевом растворе значительна, для снижения его потерь можно рекомендовать его экстракцию растворителем, несмешивающимся с водой, но хорошо растворяющим амины. В литературе [5] в качестве такого растворителя предложено использовать н-октан.

В нашей работе использовали для регенерации дипропиламина из органической фазы в качестве осушителя безводный сульфат магния. Полученный в результате амин имел показатель преломления 1.4046, что практически совпало с литературными данными 1.4050 [39]. Результаты его анализа методом ГХ-МС показали содержание 99.1 мас.% основного вещества.

4.2. Оценка возможности управления размерами кристаллов и удаления примесей в природном образце хлорида натрия

Для оценки принципиальной возможности управления размерами кристаллов в процессе экстрактивной кристаллизации проведены исследования кристаллов морской соли торговой марки «Bodyart» и полученных из ее водных растворов кристаллических образцов после добавления амина. Известно, что основным компонентом морской соли является хлорид натрия. Его выбор из всех исследованных в нашей работе солей обусловлен большим спросом на эту соль и сложностью очистки от загрязнений традиционными методами. Из полученных

данных (таблица 4.3) видно, что лучшим антирастворителем для извлечения хлорида натрия из его водных растворов является дипропиламин.

Для визуальной оценки формы и примерных размеров кристаллов хлорида натрия, выделенных из водно-солевых растворов под действием дипропиламина, были получены их микрофотографии методом цифровой микроскопии. Хлорид натрия кристаллизуется в виде смеси кубических индивидуальных кристаллов и их сростков (рис. 4.15). Установлено, что кристаллы, полученные экстрактивной кристаллизацией, намного мельче и лучше окристаллизованы, чем образец морской соли (размеры кристаллов 2500-3000 мкм).

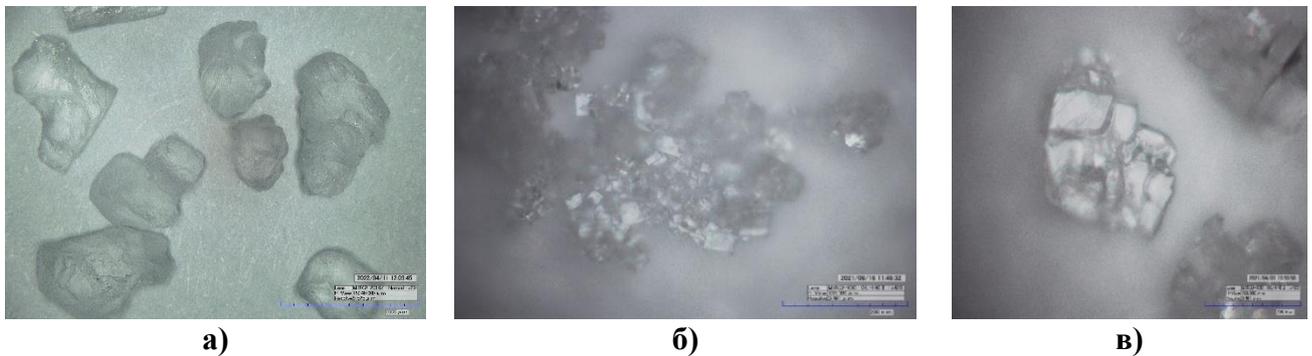


Рисунок 4.15 – Микрофотографии кристаллов хлорида натрия: а) морская соль торговой марки «Bodyart» (увеличение $\times 20$) и осажденных из водных растворов дипропиламином при 20.0°C , б) образец, полученный экстрактивной кристаллизацией при введении 85 мас.% амина (увеличение $\times 420$), в) образец, полученный экстрактивной кристаллизацией при введении 90 мас.% амина (увеличение $\times 420$).

Для изучения распределения частиц по размерам и определения среднего размера кристаллов хлорида натрия, полученных методом экстрактивной кристаллизации, использовали метод лазерной дифракции (рис 4.16). Образцы хлорида натрия были выделены из водного раствора морской соли при введении 85 (образец 1) и 90 мас.% (образец 2) дипропиламина. Образец 1 представлял собой полидисперсную систему, интервал распределения частиц по размерам составлял 1-318 мкм, средний размер частиц – 90 мкм, а максимальное значение дифференциального процента ($q, \%$) приходилось на 124.5 мкм (рис 4.16). Образец 2 представлял собой монодисперсную смесь. Интервал распределения частиц по размерам составлял 0.5-1.7 мкм, средний размер частиц – составлял 0.95 мкм, а максимальное значение $q, \%$ приходилось на 0.93 мкм (рис 4.16).

Таким образом, на примере системы хлорид натрия – вода – дипропиламин показана принципиальная возможность управления размерами кристаллов при изменении концентрации введенного амина. Результаты, полученные методами микроскопии и лазерной дифракции, хорошо согласуются. Оба метода подтверждают известную закономерность, что с увеличением концентрации введенного антирастворителя размеры кристаллов уменьшаются.

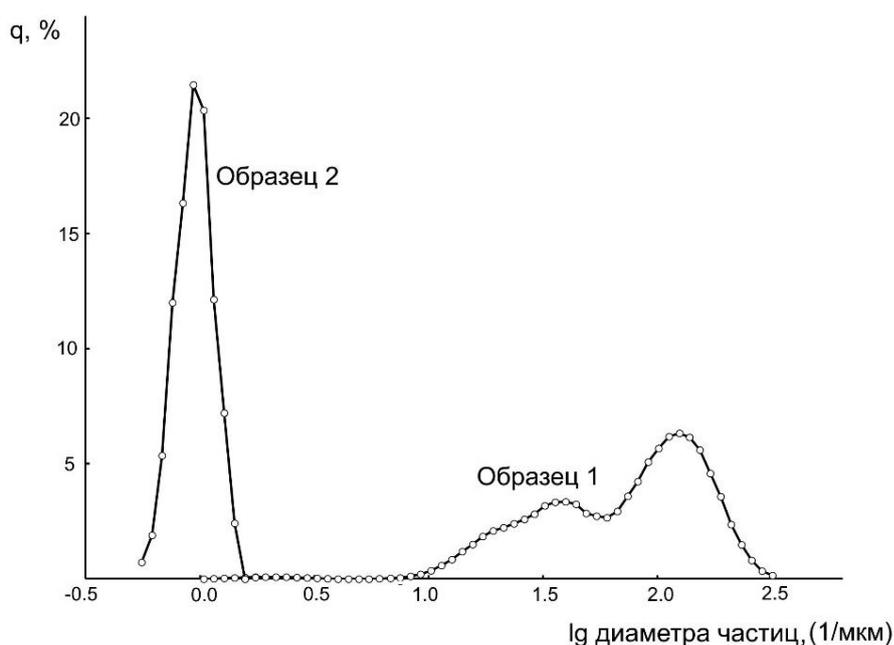


Рисунок 4.16 – Дисперсионный состав образцов хлорида натрия, полученного экстрактивной кристаллизацией (образец 1 получен при добавлении 85 мас.% дипропиламина, образец 2 при 90 мас.% дипропиламина).

Для оценки принципиальной возможности очистки солей от примесей в процессе экстрактивной кристаллизации проведены исследования той же морской соли и ряда образцов кристаллов полученных из ее водных растворов после добавления дипропиламина. Образцом сравнения был хлорид натрия квалификации «х.ч», растворы которого также подвергались экстрактивной кристаллизации. Для установления фазовой чистоты образцов хлорида натрия, полученных этим методом, проводили рентгенофазовый анализ (таблица 4.4). Также было проведено сравнение параметров элементарной ячейки и величины микродеформации с данными эталона NaCl, рассчитанными для применённой при регистрации оптической схемы («теоретическим эталоном»).

Таблица 4.4

Сопоставление условий экстрактивной кристаллизации с параметрами элементарной ячейки и тонкой структуры хлорида натрия, полученного из разных образцов хлорида натрия

№ образца	Название образца	Температура проведения процесса, °С	Концентрация дипропиламина, мас. %	Выход хлорида натрия, %	a, Å	Величина микродеформации, $\langle \varepsilon^2 \rangle \cdot 10^7$
1	Образец сравнения (хлорид натрия квалификации «х.ч.»)	Исходный			5.63900 ± 0.00002	7.9
2		25	80	30.6	5.64017 ± 0.00002	0.47
3			85	60.5	5.639907 ± 0.000023	1.0
4			90	71.7	5.64071 ± 0.00002	1.6
5	Морская соль торговой марки «Bodyart»	Исходный			5.648405 ± 0.00005	5.3
6		25	80	27.8	5.640252 ± 0.00001	0.37
7			85	56.9	5.639224 ± 0.00001	0.94
8			90	68.1	5.639704 ± 0.00002	0.71
9		15	80	27.1	5.640558 ± 0.00002	0.63
10			85	57.1	5.639904 ± 0.00002	1.2

Серия образцов 1-4

Сравнение дифрактограмм серии образцов представлено на рисунке 4.17. Пики всех дифрактограмм соответствуют фазе хлорида натрия (например, PDF # 01-080-3939).

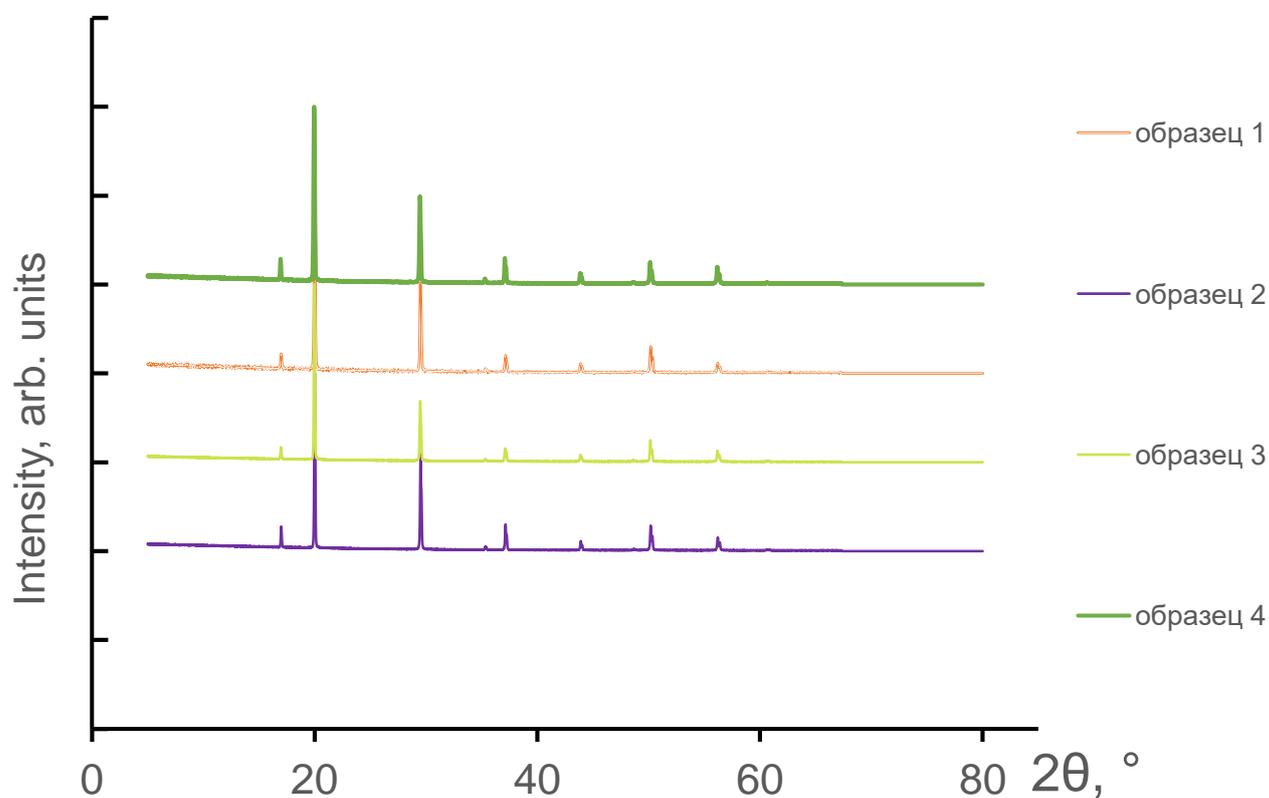


Рисунок 4.17 – Дифрактограммы образца сравнения хлорида натрия (реактив «х.ч.» образец 1) и солей, полученных экстрактивной кристаллизацией из образца сравнения при температуре 25°C и концентрациях дипропропиламина: образец 2 (80 мас. %), образец 3 (85 мас. %), образец 4 (90 мас. %).

На рисунке 4.18 представлены зависимости вторых центральных моментов пиков хлорида натрия от угла 2θ для образцов 1-4 и теоретического эталона. Для эталона моменты рассчитаны исходя из линейного коэффициента поглощения и структуры хлорида натрия, параметров дифрактометра. Рисунок 4.18 показывает существенное различие наклона и отсечки на оси ординат зависимостей для образца сравнения и образцов, полученных экстрактивной кристаллизацией из образца сравнения. Уменьшение наклона соответствует снижению микродеформаций,

увеличение отсечки — уменьшению размеров областей когерентного рассеяния.

Уточнённые значения параметра элементарной ячейки и величины микродеформации хлорида натрия для серии образцов 1-4 приводятся в таблице 4.4. Для образцов 2-4 в сравнении с образцом 1 отмечаются увеличенные на 0.01-0.03% параметры элементарной ячейки (минимальное увеличение для образца 3, максимальное — для образца 4) и значительно уменьшенная величина микродеформации. Как видно из табличных данных (табл. 4.4), данная величина незначительно возрастает с увеличением концентрации введенного амина.

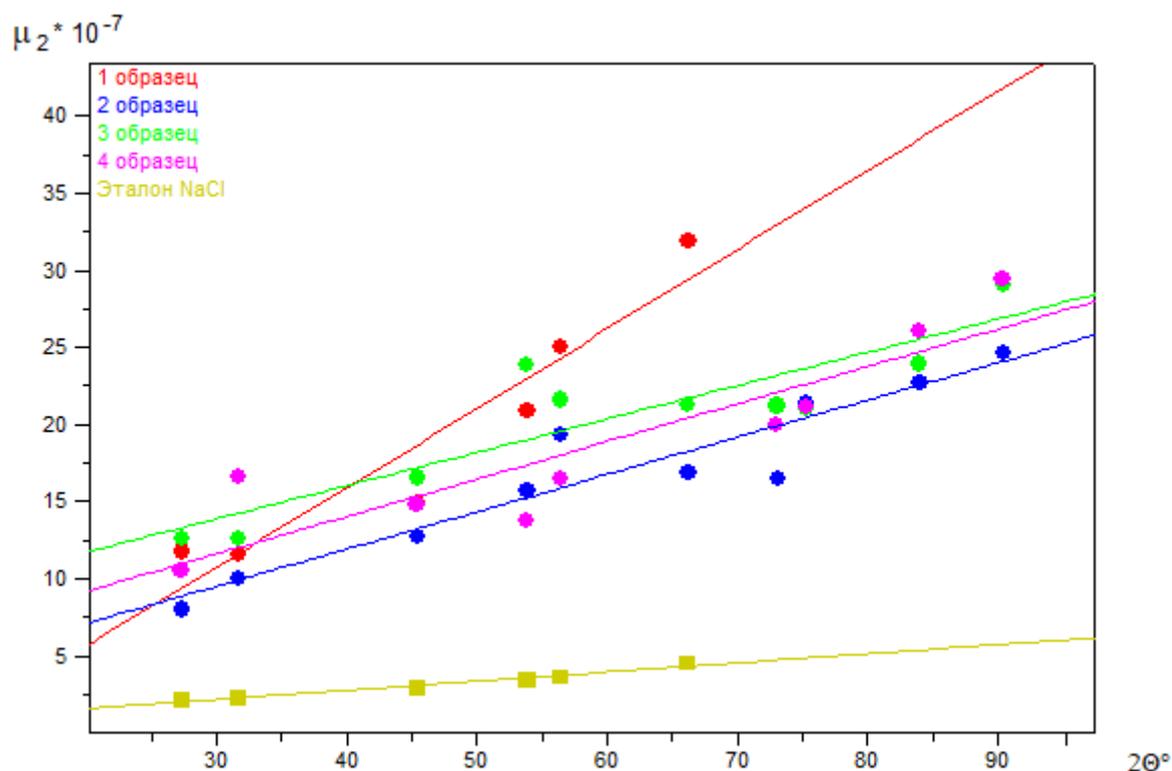


Рисунок 4.18 – Зависимости вторых центральных моментов пиков хлорида натрия от угла 2θ для образцов 1-4 и теоретического эталона.

Серия образцов 5-10.

Сравнение дифрактограмм серии образцов, полученных из морской соли, представлено на рисунке 4.19. Пики всех дифрактограмм также соответствуют фазе хлорида натрия (например, PDF # 01-080-3939). При этом для образца 5 фон значительно зашумлён, и при некоторых углах шум

напоминает очертания сильно размытых пиков. Для образцов 6-10, полученных в процессе экстрактивной кристаллизации, такие проявления менее выражены. Это свидетельствует о том, что в исходном образце морской соли (5 образец) содержится больше примесей, чем в образцах 6-10.

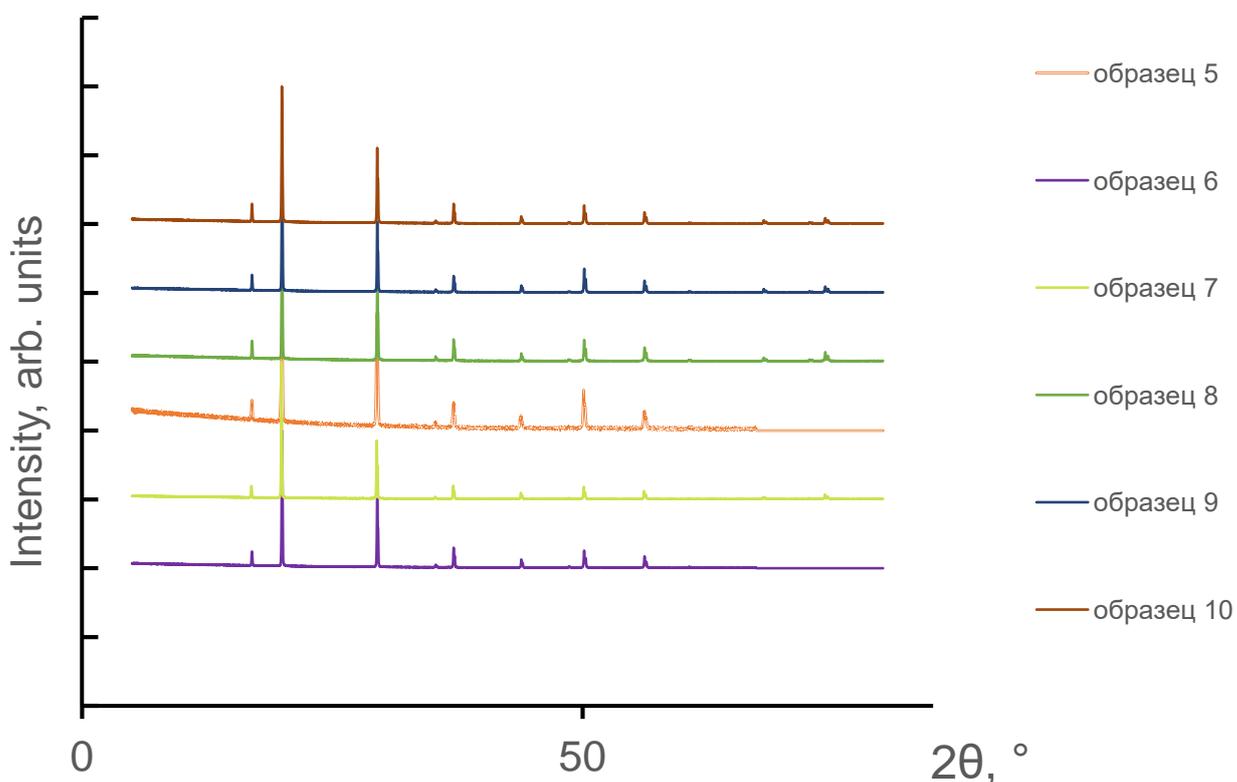


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы морской соли торговой марки «Bodyart» (образец 5) и образцов 6-10, полученных из него экстрактивной кристаллизацией.

На рисунке 4.20 представлены зависимости вторых центральных моментов пиков хлорида натрия от угла 2θ для образцов 5-10 и теоретического эталона. Уточнённые значения параметра элементарной ячейки и величины микродеформации хлорида натрия для серии образцов 5-10 приводятся в таблице 4.4. Для образцов 6-10 в сравнении с образцом 5 отмечаются уменьшенные параметры элементарной ячейки и значительно уменьшенную величину микродеформации. Параметры элементарной ячейки образцов 6-10, полученных из морской соли, соответствуют значениям для образцов, полученных из образца сравнения (хлорид натрия квалификации «х.ч») из прошлой серии, и на 0.15% меньше, чем у исходного образца 5.

Можно предположить, что это также свидетельствует об удалении примесей из образца 5. Величина микродеформации, в целом, для образцов 6-10 возрастает с увеличением концентрации введенного амина и уменьшением температуры (из этой зависимости выпадает образец 7).

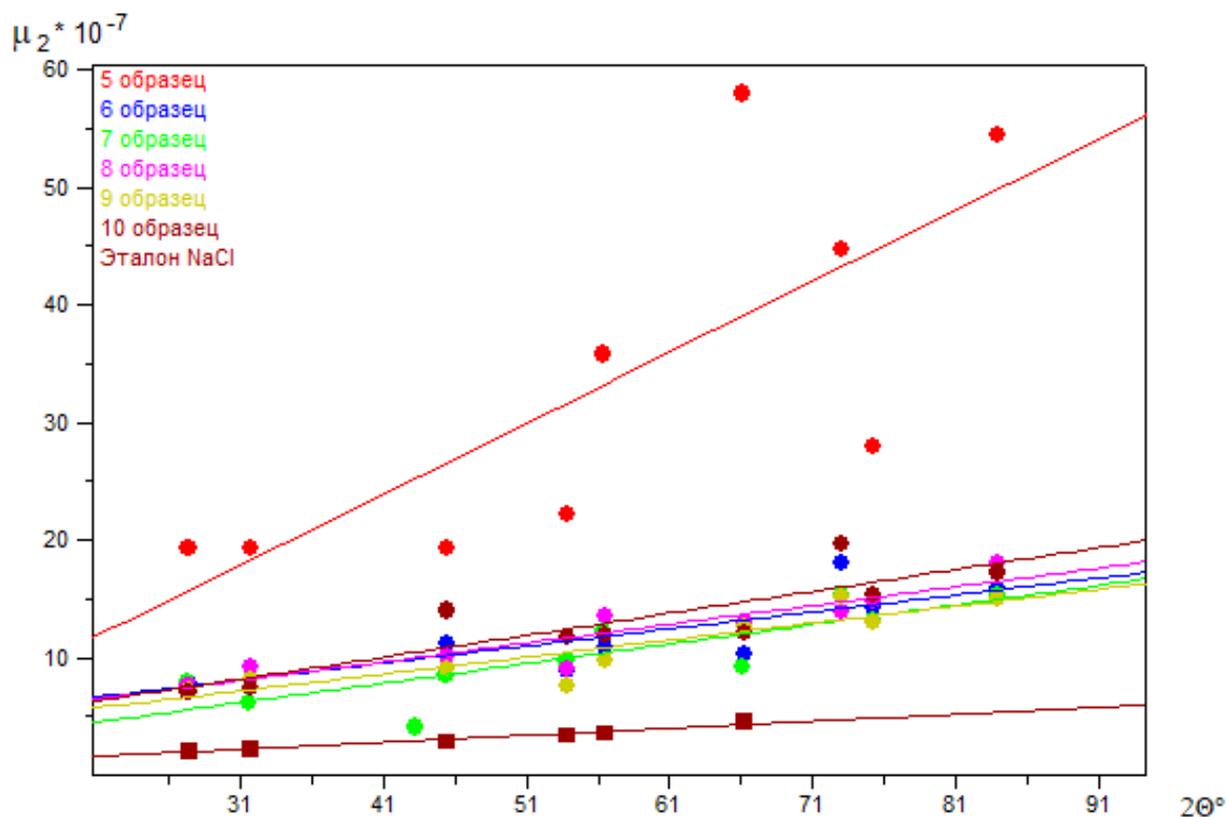


Рисунок 4.20 — Зависимости вторых центральных моментов пиков хлорида натрия от угла 2θ для образцов 5-10 и теоретического эталона.

С целью получения элементного состава морской соли торговой марки «Bodyart» и образца, полученного экстрактивной кристаллизацией из водного раствора морской соли под действием дипропиламина проводили рентгенофлуоресцентный анализ. Установлено, что в результате указанного процесса произошла очистка соли от следующих элементов: алюминий, кремний, калий, кальций, железо и бром.

В дальнейшем планируется провести систематические исследования по возможности очистки различных кристаллических веществ в зависимости от условий проведения экстрактивной кристаллизации с анализом содержания примесей в исходных образцах и полученных кристаллах.

4.3. Алгоритм проведения процесса экстрактивной кристаллизации с регенерацией антирастворителя в тройных системах соль – вода – антирастворитель

Анализ полученных данных по экстрактивной кристаллизации во всех рассмотренных системах показывает, что можно определить оптимальные условия проведения процесса на основе изучения фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм в некотором интервале температур. Следует отметить, что этот процесс является трудоемким и длительным. К сожалению, без экспериментального исследования трехкомпонентных смесей соль – вода – антирастворитель предсказать поведение системы не представляется возможным.

Полученные нами результаты изучения оптимальных условий проведения экстрактивной кристаллизации солей (температура, концентрации солевого раствора и введенного амина) в тройных системах соль – вода – амин позволили оптимизировать этот процесс, значительно сократив объем экспериментальной работы, и предложить следующий алгоритм.

1. *Выбор антирастворителя.* Соль должна быть нерастворима в антирастворителе и химически с ним не взаимодействовать. Его введение в водно-солевой раствор должно значительно снижать растворимость соли и вызывать расслаивание водно-органической смеси. На наш взгляд и по мнению ряда исследователей, алифатические амины обладают наилучшими физико-химическими свойствами как антирастворители (см. раздел 1.1). В их присутствии растворимость солей в воде значительно понижается. При этом растворимость самих аминов в водно-солевых растворах невелика, что открывает возможности их успешной регенерации из органической фазы. Кроме того, они относятся к промышленным растворителям и обладают относительно низкой токсичностью. В ряде случаев можно использовать и соединения других классов (спирты, эфиры, спиртоэфиры и т.д.), однако они

больше растворимы в водно-солевых растворах, что создает трудности для их регенерации.

2. *Выбор оптимального температурного интервала исследования.*

Оптимальными температурами осаждения кристаллов соли можно считать близкие к стандартным условиям (в разделе 4.1), поскольку это удобно для технологических процессов: не требуется значительных энергетических затрат на поддержание высоких или низких температур. При выборе условий для реальной системы часто необходимо соблюдать баланс между некоторым уменьшением выхода кристаллов соли и увеличением концентрации антирастворителя в органической фазе монотектического состояния с возрастанием температуры. Наши исследования показали, что оптимальные температуры экстрактивной кристаллизации для всех систем находятся в интервале 10-40°C, следовательно им можно ограничить исследование фазовых равновесий и растворимости.

3. *Исследование фазовых равновесий и растворимости.* Необходимо

выбрать минимальное число сечений двух типов с оптимальных положением для последующего политермического исследования смесей компонентов. Положение сечений выбирают таким образом, чтобы они пересекали все три стороны монотектического треугольника. Смесей компонентов сечения первого типа характеризуются переменным содержанием антирастворителя и постоянным соотношением масс соли и воды, которое выбирается выше значения растворимости соли в воде (по справочным данным) при максимальной температуре интервала исследования. Результаты исследования смесей компонентов по этому сечению используются для определения изменения положений двух сторон монотектического треугольника с температурой и выбора сечений второго типа. Смесей компонентов сечений второго типа характеризуются переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс воды и антирастворителя. Результат их исследования позволяет определить

положение третьей стороны монотектического треугольника, что можно сделать при исследовании минимум двух сечений этого типа.

4. *Анализ фазовой диаграммы.* На основе полученных политермических данных в смесях компонентов по сечениям первого и второго типов необходимо построить треугольники монотектического состояния на изотермических фазовых диаграммах. Если в тройной системе в оптимальном интервале 10-40°C осуществляется это фазовое состояние, проводим построение семи монотектических треугольников при 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 °C. Затем графически определяем составы равновесных водной и органической жидких фаз и рассчитываем коэффициент распределения антирастворителя между ними.

5. *Определение лучших условий кристаллизации соли.* Используя разработанный нами рабочий документ программы Mathcad определяют минимальную концентрацию соли в водно-солевом растворе (см. раздел 2.4 и 4.1), при которой происходит ее кристаллизация при добавлении антирастворителя. Затем проводят расчет для выбранного сечения, характеризующегося более высокой концентрацией соли, для выявления зависимости выхода ее кристаллов от концентрации антирастворителя и температуры с последующей визуализацией и анализом результатов.

6. *Определение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации с регенерацией антирастворителя.* Выбирается температура, при которой реализуется сочетание приемлемого выхода кристаллов соли с высоким содержанием антирастворителя в органической фазе монотектического состояния. Данные условия позволят провести эффективную кристаллизацию соли и успешную регенерацию антирастворителя для последующего использования в рассматриваемом процессе.

Предложенный алгоритм апробирован при оценке возможности проведения экстрактивной кристаллизации в двух тройных системах формиат натрия – вода – дипропиламин и бромид калия – вода – триэтиламин. Результаты расчетов с последующим определением

оптимальных условий экстрактивной кристаллизации, полученные на основе ограниченного набора политермических данных, хорошо согласуются с результатами анализа полной фазовой диаграммы. Удалось сократить трудоемкий эксперимент, время на его проведения и затраты реактивов примерно в 6-8 раз, т.е. провести экспрессную оценку эффективности данного антирастворителя для конкретной соли.

Разработан рабочий документ программы Mathcad, позволяющий находить зависимость выхода соли от температуры и концентрации антирастворителя на основе анализа фазовой диаграммы тройной системы соль – вода – антирастворитель. Оптимальные условия проведения процесса экстрактивной кристаллизации соли найдены для каждой тройной системы соль – вода – амин.

Установлено, что решающее влияние на выход соли при экстрактивной кристаллизации и возможность эффективной регенерации антирастворителя оказывает распределение компонентов тройной системы соль – два растворителя между равновесными жидкими фазами монотектического состояния, зависящее от температуры, природы соли и антирастворителя.

Предложен алгоритм проведения процесса экстрактивной кристаллизации с регенерацией антирастворителя, который позволяет планировать экспериментальную работу и сократить трудоемкий эксперимент по изучению растворимости и фазовых равновесий в системах соль – вода – антирастворитель для экспрессной оценки перспективности ее использования. Данный алгоритм дает оценку эффективности экстрактивной кристаллизации без применения аналитических методов, отбора и химического анализа фаз, только с использованием методов физико-химического анализа. Предлагаемая методология экспериментальной работы может быть распространена на другие кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества (в частности, биологически активные) и для извлечения органических веществ из неводных растворов при использовании в качестве антирастворителя воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе исследования фазовых диаграмм одиннадцати тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур получены новые данные по фазовым равновесиям и растворимости, проведено физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов с возможностью выбора оптимальных условий проведения процесса.

2. Выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм изученных тройных систем. Установлено, что в тройных системах NaCl (NaNO₃, HCOOK) – H₂O – (*i*-C₃H₇)₂NH, NaCl (HCOONa, HCOOK) – H₂O – (*n*-C₃H₇)₂NH, KBr – H₂O – (C₂H₅)₃N (C₅H₅N) соли обладают только высаливающим действием при всех температурах интервала исследования. В системах NaNO₃ – H₂O – (*n*-C₃H₇)₂NH, KI – H₂O – (*i*-C₃H₇)₂NH и KI – H₂O – (C₂H₅)₃N соли оказывают всаливающее действие при относительно низкой температуре и концентрации соли. С повышением температуры и концентрации этих солей происходит потеря их всаливающих свойств и переход к высаливанию, что впервые обнаружено для тройных систем соль – два растворителя с входящей двойной жидкостной системой с нижней критической температурой растворения (НКТР).

3. Найдены зависимости состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в восьми тройных системах: NaCl (NaNO₃, HCOOK, KI) – H₂O – (*i*-C₃H₇)₂NH, NaNO₃ – H₂O – (*n*-C₃H₇)₂NH, KBr (KI) – H₂O – (C₂H₅)₃N и KBr – H₂O – C₅H₅N. Соли, обладающие как всаливающим, так и высаливающим действием, при малом содержании в бинарном растворителе повышают НКТР, а при большой концентрации значительно ее понижают.

4. Рассчитаны коэффициенты распределения амина между водной и органической фазами монотектического состояния при различной температуре во всех исследованных тройных системах. Показано, что эффект высаливания амина из водных растворов усиливается с повышением температуры. Высокое

содержание амина в органической фазе каждой тройной системы позволяет концентрировать его из разбавленных водных растворов.

5. Установлено, что при экстрактивной кристаллизации наибольшее влияние на выход соли и возможность эффективной регенерации антирастворителя оказывает распределение компонентов тройной системы соль – вода – антирастворитель между равновесными жидкими фазами монотектического состояния, зависящее от температуры, природы соли и амина. Разработан алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель, позволяющий значительно сократить объем экспериментальной работы и находить оптимальные условия проведения процесса экстрактивной кристаллизации солей.

6. Обнаружено влияние концентрации введенного амина на размер кристаллов соли в тройной системе хлорид натрия – вода – дипропиламин и возможность удаления примесей в технических образцах хлорида натрия при проведении экстрактивной кристаллизации. Предложены способы регенерации аминов из органической фазы для их повторного использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chivate M. R., Shah S. M. Separation of m-cresol and p-cresol by extractive crystallization // Chem. Eng. Sci. 1956. Vol. 5. No. 5. P. 232-241.
2. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution // Ind. Eng. Chem. 1991. Vol. 30. No. 3. P. 490-501.
3. Mack C., Hoffmann J., Sefcik J., Horst J.H. Phase diagram determination and process development for continuous antisolvent crystallizations // Crystals. 2022. Vol. 12. No. 8. P. 1102.
4. Mullin J. W. Crystallization / Elsevier. 2001. 594 p.
5. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G. J., Rosmalen G. M., de Graauw J. Antisolvent crystallization as an alternative to evaporative crystallization for the production of sodium chloride // Ind. Eng. Chem. 2000. Vol. 39. No. 5. P. 1330-1337.
6. Taboada M. E., Graber T. A., Asenjo J. A., Andrews B. A. Drowning-out crystallization of sodium sulphate using aqueous two-phase systems // J. Chromatogr. B. 2000. Vol. 743. No. 1-2. P. 101-105.
7. Moldoveanu G. A., Demopoulos G. P. Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2015. Vol. 90. No. 4. P. 686-692.
8. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Liquid– Liquid and Solid– Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H₂O – NaCl Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 1999. Vol. 44. No. 6. P. 1338-1340.
9. Zheng D., Yan J., Chen J., Wang Z. The reaction extraction combining crystallization for growth of sodium chloride in a spray fluidized bed crystallizer // J. Chem. 2020. Vol. 2020. Article ID: 8307847.
10. McNally J. S., Foo Z. H., Deshmukh A., Orme C. J., Lienhard J. H., Wilson, A. D. Solute displacement in the aqueous phase of water – NaCl – organic ternary mixtures relevant to solvent-driven water treatment // RSC advances. 2020. Vol. 10. No. 49. P. 29516-29527.

11. Ting A. M., Lynn S., Prausnitz J. M. Liquid-liquid equilibria for aqueous systems containing N,N-diethylmethanamine and sodium chloride or sodium sulfate // *J. Chem. Eng. Data*. 1992. Vol. 37. No. 2. P. 252-259.
12. Zijlema T. G. Crystallization of sodium chloride with amines as antisolvents // *Separation and purification by crystallization*. 1997. Ch. 19. P. 230–241.
13. De Santis R. Phase equilibriums of the water – sodium chloride – triethylamine system // *J. Chem. Eng. Data*. 1976. Vol. 21. No. 3. P. 328-330.
14. Al-Sahhaf T. A., Kapetanovic E. Salt effects of lithium chloride, sodium bromide, or potassium iodide on liquid – liquid equilibrium in the system water + 1-butanol // *J. Chem. Eng. Data*. 1997. Vol. 42. No. 1. P. 74-77.
15. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. № 3. С. 396-402.
16. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Высаливание триэтиламина из водных растворов нитратом калия // *Журн. прикл. химии*. 2011. Т. 84. № 5. С. 768-772.
17. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Смотров М.П. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин // *Материалы V Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН–2010)»*. Воронеж: Изд-во «Научная книга». 2010. Т. 2. С. 543-546.
18. Hu M., Jin L., Jiang Y., Li S., Zhai Q. Solubility of cesium nitrate in aqueous alcohol solutions at (25, 35, and 45)°C // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. Vol. 50. No. 4. P. 1361-1364.
19. Carton A., Bolado S., Marcos M. Liquid – Liquid Equilibria for Aqueous Solutions of Lithium Sulfate or Lithium Formate and Triethylamine or Diisopropylamine // *J. Chem. Eng. Data*. 2000. Vol. 45. No. 2. P. 260-264.

20. Brenner D. K., Anderson E. W., Lynn S., Prausnitz J. M. Liquid-liquid equilibria for saturated aqueous solutions of sodium sulfate + 1-propanol, 2-propanol, or 2-methylpropan-2-ol // *J. Chem. Eng. Data*. 1992. Vol. 37. No. 4. P. 419-422.
21. Urréjola S., Sánchez A., Hervello M. F. Solubilities of Sodium, Potassium, and Copper (II) Sulfates in Ethanol – Water Solutions // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. Vol. 56. No. 5. P. 2687-2691.
22. Mydlarz J., Jones A. G., Millan A. Solubility and density isotherms for potassium sulfate – water – 2-propanol // *J. Chem. Eng. Data*. 1989. Vol. 34. No. 1. P. 124-126.
23. Xiong R., Zhao D., Li S., Zhai Q., Jiang Y., Hu M. Solid–Liquid Equilibrium (SLE) for Polyhydric Alcohol + Cs_2SO_4 + H_2O Ternary Systems at Different Temperatures // *Chem. Eng. Commun.* 2015. Vol. 202. No. 10. P. 1304-1315.
24. Hu M., Zhai Q., Jiang Y., Liu Z. Solid – Liquid Phase Equilibria of Some Aliphatic Alcohols + Cesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. Vol. 49. No. 4. P. 1070-1073.
25. Zafarani-Moattar M. T., Salabat A. Phase diagrams of aliphatic alcohols + magnesium sulfate + water // *J. Chem. Eng. Data*. 1997. Vol. 42. No. 6. P. 1241-1243.
26. U.S. Patent 3.510.515 Method of making glycine/ C. S. Colburn. May 5. 1970.
27. Couriol C., Fauduet H., Porte C., Delacroix A. Setup of glycine continuous synthesis by ammonolysis of monochloroacetic acid // *Lab. Rob. Autom.* 1999. Vol. 11. No. 1. P. 29-35.
28. Zeng Y., Li Z., Demopoulos G. P. Process for glycine production by antisolvent crystallization using its phase equilibria in the ethylene glycol – NH_4Cl – water system // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55. No. 8. P. 2426-2437.

29. Cohn E. J., McMeekin T. L., Greenstein J. P., Weare J. H. Studies in the physical chemistry of amino acids, peptides and related substances. VIII. The relation between the activity coefficients of peptides and their dipole moments // *J. Amer. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58. No. 12. P. 2365-2370.
30. Ramasami P. Solubilities of amino acids in water and aqueous sodium sulfate and related apparent transfer properties // *J. Chem. Eng. Data.* 2002. Vol. 47. No. 5. P. 1164-1166.
31. Romero C. M., Oviedo C. D. Effect of temperature on the solubility of α -amino acids and α, ω -amino acids in water // *J. Solution Chem.* 2013. Vol. 42. P. 1355-1362.
32. Sun M., Du S., Chen M., Rohani S., Zhang H., Liu Y., Gong J. Oiling-out investigation and morphology control of β -alanine based on ternary phase diagrams // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. No. 2. P. 818-826.
33. Zhou X., Fan J., Li N., Du Z., Ying H., Wu J., Bai J. Solubility of l-phenylalanine in water and different binary mixtures from 288.15 to 318.15 K // *Fluid Phase Equilib.* 2012. Vol. 316. P. 26-33.
34. Ma Y., Svärd M., Xiao X., Gardner J. M., Olsson R. T., Forsberg K. Precipitation and crystallization used in the production of metal salts for Li-ion battery materials: A review // *Metals.* 2020. Vol. 10. No 12. P. 1609.
35. Misumi R., Kaminoyama M., Nishi K. Improvement of Suspension Density in a Sodium Chloride Crystallizer // *The Salt Science Research Foundation, Annual Research Report 2007.* 2009. No. 0711. P. 147-155.
36. Stephenson R. M. Mutual solubility of water and aliphatic amines // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38. No. 4. P. 625-629.
37. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Specific Heats and Enthalpies of Mixing of Amine – H₂O and Amine – H₂O – NaCl Mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44. No. 6. P. 1335-1337.
38. Seo J. H., Kim G. S., Hendren Z., Kim G. D., Kim D., Lee J. W. Non-membrane solvent extraction desalination (SED) technology using

- solubility-switchable amine // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 403. Article ID:123636.
39. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов. энциклопедия. 1988-1998. Т. 1-5.
40. Соловкин А.С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий / М.: Атомиздат. 1969. 124 с
41. Сергеева В.Ф. Высаливание и всаливание неэлектролитов // *Успехи химии.* 1965. Т. 34. № 4. С. 717-733.
42. Конник Э.И. Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов // *Успехи химии.* 1977. Т. 46. № 6. С. 1097- 1121.
43. Long F.A., McDevit W.F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions // *Chem. Rev.* 1952. Vol. 51. No. 1. P. 119-169.
44. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием–высаливанием / Саратов: изд-во Саратов. ун-та. 2020. – 212 с.
45. Остапенко Г.М. Изучение явления высаливания в трех- и четырехкомпонентных системах: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Саратов. ун-т. 1970. 129 с.
46. Остапенко Г.М., Никурашина Н.И. Приложение метода сечений к изучению высаливания в многокомпонентных системах. IX: Политермическое исследование высаливания водно-пиридиновых растворов хлоридами натрия, калия и аммония // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49. № 11. С. 3001.
47. Никурашина Н.И., Дудкин А.С. Высаливание в трехкомпонентных системах. Сообщ. III // *Физико-химические исследования свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1968. С. 22-28.*

48. Мерцлин Р.В., Усть-Качкинцев В.Ф. К вопросу расслаиваемости двойных жидких систем // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. № 6. С. 771-778.
49. Мерцлин Р.В., Дудкин А.С., Никурашина Н.И., Иванова Г.Я. Высаливание в трехкомпонентных системах. Сообщ. II // Физико-химические исследования свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов: Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1968. С. 15-21.
50. Ильин К.К., Никурашина Н.И. Изучение фазовых равновесий тройной системы вода–пиридин–хлорид калия в интервале температур 0-160°C // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 10. С. 2211-2215.
51. Ильин К.К., Чепурина З.В., Черкасов Д.Г., Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия – вода – пиридин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т.14. вып. 2. С. 26-32.
52. Чепурина З.В. Влияние солей на фазовое поведение тройных жидкостных систем с замкнутой областью расслоения: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Саратов. ун-т, 2015. 235 с.
53. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – пиридин // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 375–380.
54. Курский В.Ф., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Политермическое исследование высаливания в тройной системе нитрат калия вода метилдиэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8. вып. 1. С. 25-31.
55. Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. Высаливающее действие нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – диэтиламин // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. №. 1. С. 74-77.
56. Остапенко Г.М., Шелудько Л.И., Никурашина Н.И. Политермическое исследование высаливания в двойной системе вода – триэтиламин

- хлоридами натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1977. Т.50. № 6. С. 1398-1403.
57. Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода – триэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11. вып. 2. С. 15-18.
58. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. В.В. Кафарова. М.-Л.: АН СССР. 1961, 1962. Т. 1. Кн. 1,2. 1960 с.
59. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т.2. Органические вещества / Под ред. Н. В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л.: Химия. 1976. 624 с.
60. D. G. Cherkasov, V.V. Danilina, K. K. Il'in Solubility, Phase Equilibria, and Critical Phenomena in the Ternary $KBr + H_2O + C_5H_5N$ System from $T = 283.15$ to 363.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2022. Vol. 67. No. 2. P. 428-435.
61. Данилина В.В., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и экстрактивная кристаллизация соли в тройных системах бромид калия - вода - пиридин (триэтиламин) // XII Междунар. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Сб. тр. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого / Санкт-Петербург, СПб: Политех-Пресс. 2022. С. 52-53.
62. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия–вода–диизопропиламин // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785–793.
63. Danilina V.V. and Cherkasov D.G. Extractive Crystallization Of Sodium Chloride In The Ternary System Sodium Chloride–Water–Diisopropylamine // XXII Int. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia: Abstracts. St. Petersburg: St. Petersburg State University. 2019. P. 142.

64. Данилина В.В., Межуева М.А., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли и высаливание амина в тройных системах хлорид натрия – вода – диизопропиламин (дипропиламин) // Тезисы докладов. Кластер конференций 2021. С.38-39.
65. Данилина В.В., Уметчиков В.А. Получение хорошо растворимых солей экстрактивной кристаллизацией в системах соль – вода – диизопропиламин // Сборник трудов студенческой конференции Саратов. ун-та. Саратов. 2017. С. 33-35.
66. Данилина В.В., Уметчиков В.А., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин // X Междунар. научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: Кластер конференций. Суздаль. 2018. С. 408-409.
67. Данилина В.В., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления жидкость – жидкость в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин // XI Междунар. Курнаковское совещ. по физико – химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии: Сб. тр. Воронеж. 2016. С. 99-101.
68. Данилина В.В. Разработка физико-химических основ получения чистых неорганических солей экстрактивной кристаллизацией на примере системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин // XIV Российская ежегодная конф. молодых науч. сотр. и асп. "Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 2017. С. 284-286.
69. Danilina V., Cherkasov D., Il'in K. Polythermal study of phase equilibria and salting out effects in ternary sodium nitrate + water + aliphatic amines systems // Books of Abstracts TERMAM 2021. 2021. Rostock. Germany. P. 94
70. Чернов Д.И., Данилина В.В., Курский В.Ф. Равновесие жидкость – жидкость и жидкость – жидкость – твердое в трехкомпонентной системе формиат натрия – вода – дипропиламин // XI Междунар. Курнаковское совещ. по физико – химическому анализу. Сб. ст. Санкт-

- Петербургский политехнический университет Петра Великого. Санкт-Петербург, 2022 г. СПб: Политех-Пресс. С. 127-128.
71. Межуева М.А., Данилина В.В., Черкасов Д.Г. Влияние нитрата натрия на фазовое поведение двойной системы вода – дипропиламин в интервале $-17.0-90.0^{\circ}\text{C}$ // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XIII Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов. 2018: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С. 10-12.
72. Межуева М.А., Данилина В.В., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19. вып. 4. С. 401–414.
73. Данилина В.В., Климова Я.С. Суворова Н.И. Влияние бромида калия на фазовое поведение двойной системы вода – триэтиламин в интервале $0-60^{\circ}\text{C}$ // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сборник науч. трудов XV Всероссийск. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2021. С. 7-9.
74. Danilina V.V., Cherkasov D.G., Klimova Y.S., Suvorova N.I., Il'in K.K. Phase Equilibria, Solubility, and Extractive Salt Crystallization in the Ternary Potassium Bromide + Water + Triethylamine System from $T = 273.15$ to 333.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2022. Vol. 67. No 12. P. 3681–3689.
75. Cherkasov D.G., Kalmykova A.I., and Danilina V.V. A polythermal study of two-phase and three-phase states and salting in–salting out effects in the ternary system potassium iodide – water – triethylamine // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia. Moscow, Russia. Book of Abstracts. Moscow. “Pero” Publisher. 2020. P. 54.
76. Черкасов Д.Г., Калмыкова А.И., Данилина В.В. Политермическое исследование двух- и трехжидкофазных состояний и эффектов

- всаливания–высаливания в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1156-1164.
- 77.Смотров М.П., Уметчиков В.А., Данилина В.В., Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода – дипропиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. вып. 4. С. 378–382.
- 78.Мерцлин Р.В. О физико-химической природе двойных жидких систем с нижней критической температурой // Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. № 2. С. 163-168.
- 79.Лабораторная техника органической химии: Пер. с чеш. / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир. 1966. 751 с.
- 80.Берлин А.Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия. 1973. 368 с.
- 81.Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ / Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1993. 220 с.
- 82.Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ. / Под ред. В.С. Петросяна. М.: Мир, 1991. 763 с.
- 83.Химический – энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М. Сов. Энциклопедия. 1983. 792 с.
- 84.Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография: Пер. с англ. М.: Мир. 1976. 543 с.
- 85.Riddick J.A., Bunger W.B., Sakano T.K. Techniques of chemistry. Vol. II/ Organic solvents, 4th Ed. John Wiley & Sons. 1986. 1325 p.
- 86.Смотров М.П., Черкасов Д.Г. Фазовая диаграмма двойной системы формиат калия – вода // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10. вып. 1. С.15-18.
- 87.Shishido S., Masuda Yo. Термическое разложение формиатов щелочных металлов // J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem. 1976. No. 1. P.66-70.
- 88.Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.

- 89.Алексеев В.Ф. О взаимной растворимости фенола и воды, и амилового спирта и воды // Журн. русск. физ.-хим. общества. 1877. Т. 9. отд. 1. С. 208-213.
- 90.Шредер И.Ф. О зависимости между температурами плавления твердых тел и их растворимостью в жидкостях // Горный журн. 1890. Т. 4. № 11. С. 272-327.
- 91.Фрэнсис А. Равновесие жидкость–жидкость: Пер. с англ. / Под ред. Д.С. Циклиса. М.: Химия. 1969. 239 с.
- 92.Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. / Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1969. 122 с.
- 93.Мерцлин Р.В. О методах нахождения конод для равновесий с жидкими фазами // Изв. биол. науч.-исслед. ин-та при Перм. ун-те. 1937. Т. 11. № 1,2. С.1-16.
- 94.Мерцлин Р.В. Приложение метода сечений к определению состава твердых фаз, слагающих равновесия в трехкомпонентных системах // Уч. зап. Перм. ун-та. 1939. Т. 3. № 4. С. 37-46.
- 95.Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии / Л.: Химия. 1974. 400 с.
- 96.Мерцлин Р.В., Никурашина Н.И. О необходимом и достаточном признаке установившегося равновесия жидких фаз в тройных системах // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 8. С. 1841-1845.
- 97.Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Якушев С.А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // Журн. общ. химии. 1988. Т. 68. № 2. С. 250-256.
- 98.Трейбал Р. Жидкостная экстракция: Пер. с англ. / Под ред. С.З. Кагана. М.: Химия. 1966. 724 с.
- 99.Алексеев В.Ф. О взаимной растворимости жидкостей // Горн. журн. 1879. Т. 4. № 10. С. 83-114.

100. Ильин К.К., Синегубова С.И., Демахин А.Г. Руководство к практическим занятиям по физико-химическому анализу двухкомпонентных систем / Саратов: Изд-во Сарат. ун-та. 1990. 63с.
101. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. Физическая химия / М.: Высшая школа, 1982. 687 с.
102. Поспелов А.А., Степаненко Е.К., Чухланцев В.Г. Особенности замерзания водных растворов нитрата натрия вблизи эвтектической точки// Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 3. С.513-517.
103. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник / Л.: Химия. 1972. С. 248.
104. Горденчук А.Д. Фазовые равновесия и конверсия солей в четырехкомпонентной взаимной водно – солевой системе Na, Ca//НСОО, Cl, – H₂O: Дис. ... канд. хим. наук. Пермь: Перм. ун-т. 2019. 126 с.
105. Крупаткин И.Л., Роженцова Е.П. О поведении двойных скрытно-расслаивающихся систем в тройных системах // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1036-1039.
106. Сергеева В.Ф., Матюшинская Л.Б. Равновесие жидкость - жидкость в системах вода – изомаляная кислота – пиридин - (2-метилпиридин, 2,4-диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин) // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 6. С. 1215-1218.
107. Трифонов Н.А., Усть-Качкинцев В.Ф. Электропроводность системы пиридин – вода // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22. № 6. С. 747-752.
108. Davison R.R., Smith W.H., Hood D.W. Structure and Amine – Water Solubility in Desalination by Solvent Extraction // J. Chem. Eng. Data. 1960. Vol. 5. No. 4. P. 420-423.
109. Davison R.R. Vapor–liquid Equilibria of Water – Diisopropylamine and Water – Di-n-Propylamine// J. Chem. Eng. Data. 1968. Vol. 13. No. 3. P. 348-351.

110. Мохонова И.Д., Черкасов Д.Г. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–диизопропиламин // IX Всероссийск. конф. мол. ученых с междунар. участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2013: Межвуз. сб. науч. тр. – Саратов: Изд-во «КУБиК». 2013. С. 10-12.
111. Hobson R.W., Hartman R.J., Kanning E.W. A Solubility Study of Di-n-propylamine // J. Am. Chem. Soc. 1941. Vol. 63. No. 8. P. 2094-2095
112. Рогачева Л.В., Остапенко Г.М., Никурашина Н.И. Изотермическое исследование высаливания водно-триэтиламиновых смесей // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 3. С. 697-700.
113. Князькова Т.В. Равновесие бинарных систем амин – вода // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 8. С. 879-882.
114. Ishiguro T., Ikushima M., Koga N. Equilibria of the systems amine-water-caustic alkali. II. Mutual solubilities of $\text{Et}_3\text{N} - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ and $\text{Et}_3\text{N} - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ systems // J. Pharm. Soc. Japan. 1955. Vol. 75. No. 2. P. 188-192.
115. Copp J.L. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 2. // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. No. 8. P. 1056-1061.
116. Copp J.L., Everett D.H. Thermodynamics of binary systems containing amines. Part 3. Correlation of Thermodynamic Functions and Phase Diagrams // Trans. Faraday Soc. 1957. Vol. 53. No. 1. P. 9-18.
117. Kartzmark E.M. System triethylamine – water: the equilibrium diagram and some physical properties // Canad. J. Chem. 1967. Vol. 45. No. 10. P. 1089-1091.
118. Thangavel S. Studies in triethylamine – water. Part IV. Predicting the solubilities of triethylamine and water // J. Indian Chem. Soc. 1982. Vol. 59, No. 9. P. 1044-1046.
119. Кричевский И.Р., Хазанова Г.М., Светлова Н.Е. Общее давление пара над растворами триэтиламин – вода в критической области // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2160-2166.

120. Letcher T.M., Spiteri W. Excess molar volumes of (triethylamine + water) at temperature close to the lower critical solution temperature // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. Vol. 15. No. 10. P. 965-970.
121. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем // Новосибирск: Наука. 1975. 191с.
122. Rothmund V. Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt // *Z. Phys. Chem.* 1898. Vol. 26. No. 1. P.433-492.
123. Meerburg P.A. Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können // *Z. Phys. Chem.* 1902. Vol. 40. No. 1 P. 641-688.
124. Behrends R., Telgmann T., Kaatze U. The binary system triethylamine–water near its critical consolute point: An ultrasonic spectrometry, dynamic light scattering, and shear viscosity study // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. No. 21. P.9828–9837.
125. Brundage R. S., Kustin K. Ultrasonic attenuation in aqueous trimethylamine // *J. Phys. Chem.* 1970. Vol. 74. No. 3. P. 672-674.
126. Counsell J.F., Everett D.H., Munn R. J. Recent redererminations of the phase diagram of the system: triethylamine + water // *J. Pure Appl. Chem.* 1961. Vol. 2. No. 1-2. P. 335–338.
127. Iwanowski I., Kaatze U. Dynamic scaling and slowing down in chemical reactions of the critical triethylamine – water system // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 111. No. 6. P. 1438–1442.
128. Hobley J., Kajimoto S., Takamizawa A. Dynamics of liquid structure relaxation from criticality after a nanosecond laser-initiated T-jump in triethylamine – water // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 107. No. 41. P. 11411-11418.
129. Hafaiiedh N.A. Toumia A. Bouanzab M. Dynamic Viscosity Study of Binary Mixtures Triethylamine + Water at Temperatures Ranging from (283.15 to 291.35) K // *J. Chem Eng Data.* 2009. Vol. 54. No. 8. P. 2195–2199.

130. Hafaiedh N.A. Toumia A. Bouanzab M. Density and refractive index in binary mixtures of triethylamine – water in the temperature interval (283.15–291.35) K // *Phys. Chem. Liq.* 2009. Vol. 47. No. 4. P. 399–411.
131. Letcher T.M., Spiteri W. Excess molar volumes of (triethylamine – water) at temperatures close to the lower critical solution temperature // *J. Chem. Thermodyn.* 1983. Vol. 15. No. 10. P. 965–970.
132. Pepin C., Bose T.K., Thoen J. Evidence for an intrinsic refractive anomaly in an critical binary liquid mixture // *Phys. Soc.* 1988. Vol. 60. No. 60. P. 2507–2510.
133. Furrow G.P., Greer S.C. Critical behavior of the density, heat capacity, and refractive index for triethylamine + water // *J. Chem. Phys.* 1983. Vol. 79. No. 7. P. 3474–3481.
134. Gastaud R., Beysens D., Zalczer G. The Lorentz-Lorentz relationship in the phase diagram of triethylamine and water. Application to the coexistence curve // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93. No. 5. P. 3432–3436.
135. Bertrand G.L., Larson J.W., Hepler L.G. Thermochemical investigations of the water – triethylamine system // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 78. No. 12. P. 4194–4197.
136. Thoen J., Bloemen E., Dael W.V. Heat capacity of the binary liquid system triethylamine – water near the critical solution point // *J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 68. No. 2. P. 735-744.
137. Flewelling A.C., De Fonseka R.J., Khaleeli N. Heat capacity anomaly near the lower critical consolute point of triethylamine – water // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104. No. 20. P. 8048–8056.
138. Garland C.W., Lai C. Ultrasonic investigation of critical phenomena in the binary system triethylamine–water // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 69. No. 4. P. 1342–1351.
139. Zhanpeisov N.U., Ohta K., Kajimoto S. Density functional theory study of the origin of IR and raman band shifts in H-bond complexes of trimethylamine with water // *J. Quantum Chem.* 2005. Vol. 105. No. 4. P. 376–386.

140. Toikka M., Sadaeva A., Samarov A., Toikka A. Solubility and critical surface in the system propionic acid – ethanol – ethyl propionate – water at 293.15, 303.15 and 313.15 K // J. Chem. Thermodyn. 2019. Vol. 132. P. 113-121.
141. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / М.: АН СССР. 1957. 182 с.
142. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Л.: Химия. 1984. 272 с.
143. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / М.: Химия. 1989. 448 с.
144. Roozeboom H.W.B., Schreinemakers F.A.H. Die heterogenen gleichgewichte vom standpunkte der phasenlehre / Braunschweig: Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn. 1913. Teil 2. Heft 3: Die Ternären Gleichgewichte. 348 s.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы бромид калия – вода – пиридин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °C
KBr	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	
29.67*	46.3*	24.0*	50.6
24.89	47.0	28.1	67.4
21.95	47.8	30.3	80.0
19.99	48.2	31.9	90.0

* – критическая конечная точка критической ноды монотектического состояния

Растворимость компонентов тройной системы бромид калия – вода –
пиридин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KBr	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KBr	H ₂ O	C ₅ H ₅ N
1	2	3	4	5	6	7
10.0	37.5	62.5	0.0	9.5	40.7	49.8
	33.3	60.7	6.0	2.7	30.2	67.1
	32.4	56.8	10.8	0.8	20.8	78.4
	24.6	54.3	21.1	0.2	11.0	88.8
	18.7	48.0	33.3			
20.0	39.7	60.3	0.0	11.5	39.8	48.7
	35.1	59.1	5.8	3.7	29.9	66.4
	34.4	55.1	10.5	1.3	20.1	78.0
	26.8	52.7	20.5	0.2	11.0	88.8
	20.4	47.0	32.6			
25.0	40.6	59.4	0.0	11.5	39.8	48.7
	36.4	57.9	5.7	4.4	29.6	66.0
	35.2	54.4	10.4	1.5	20.7	77.8
	27.8	52.0	20.2	0.2	11.0	88.8
	21.3	46.4	32.3			
30.0	41.7	58.3	0.0	13.6	38.9	47.5
	38.3	56.1	5.6	5.1	29.4	65.5
	36.2	53.6	10.2	1.7	20.6	77.7
	29.0	51.1	19.9	0.3	11.0	88.7
	22.1	46.0	31.9			
40.0	43.3	56.7	0.0	15.5	38.0	46.5
	39.3	55.2	5.5	6.4	29.0	64.6

1	2	3	4	5	6	7
40.0	38.4	51.7	9.9	2.3	20.5	77.2
	31.0	49.7	19.3	0.3	11.0	88.7
	23.9	44.9	31.2			
50.6	45.0	55.0	0.0	25.8	43.8	30.4
	41.7	53.1	5.2	17.6	37.1	45.3
	41.2	49.4	9.4	8.3	28.4	63.3
	33.4	48.0	18.6	2.8	20.4	76.8
	29.7*	46.3*	24.0*	0.4	11.0	88.6
55.0	45.6	54.4	0.0	25.3	44.1	30.6
	41.9	52.9	5.2	18.0	36.9	45.1
	41.6	49.1	9.3	9.0	28.2	62.8
	32.4	48.7	18.9	3.1	20.3	76.6
	28.1*	47.3*	24.6*	0.4	11.0	88.6
60.0	46.3	53.7	0.0	24.5	44.5	31.0
	45.2	49.9	4.9	17.2	37.3	45.5
	40.8	49.7	9.5	9.9	27.9	62.2
	31.2	49.5	19.3	3.5	20.3	76.2
	26.7*	46.8*	26.5*	0.5	10.9	88.6
70.0	47.6	52.4	0.0	22.7	45.6	31.7
	46.4	48.8	4.8	15.7	37.9	46.4
	39.4	50.9	9.7	9.9	27.9	62.2
	29.2	51.0	19.8	4.0	20.2	75.8
	26.2*	48.6*	25.2*	0.6	10.9	88.5

1	2	3	4	5	6	7
80.0	48.9	51.1	0.0	21.0	46.6	32.4
	45.6	49.5	4.9	14.1	38.7	47.2
	37.8	52.2	10.0	8.4	28.4	63.2
	27.4	52.3	20.3	4.6	20.0	75.4
	22.0*	47.7*	30.3*	0.8	10.9	88.3
90.0	50.2	49.8	0.0	19.3	47.6	33.1
	44.8	50.2	5.0	12.5	39.4	48.1
	36.2	53.6	10.2	7.1	28.8	64.1
	25.6	53.6	20.8	4.35	20.1	75.6
	19.9*	52.7*	27.4*	0.9	10.9	88.2

* – критическая точка растворимости

Таблица 3

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения пиридина в тройной системе бромид калия – вода – пиридин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с KBr, мас.%						Коэффициент распределения K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KBr	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	KBr	H ₂ O	C ₅ H ₅ N	
50.6	29.6	46.3	24.1	29.6	46.3	24.1	1.0
55.0	41.0	53.5	5.5	20.0	39.8	40.2	7.3
70.0	45.3	50.7	4.0	6.0	23.8	70.2	17.6
90.0	48.0	48.9	3.1	3.7	18.0	78.3	25.3

Таблица 4

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °С
NaCl	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
0.00	72.00	28.00	27.3
2.04	69.75	28.21	20.6
4.29	67.45	28.26	13.1
5.72	65.89	28.39	9.8

Таблица 5

Растворимость компонентов тройной системы хлорид натрия – вода – диизопропиламин

t, °С	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	NaCl	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaCl	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH
1	2	3	4	5	6	7
10.0	26.3	73.7	0.0	5.4*	68.5*	29.1*
	12.8	86.0	1.2	4.2	57.5	38.3
	12.3	83.3	4.4	2.5	49.3	53.6
	9.2	81.7	9.1	1.1	29.7	69.2
	6.3	70.3	23.4	0.3	15.0	84.7
25.0	26.4	73.6	0.0	1.1*	71.2*	27.7*
	12.9	86.4	0.7	0.5	60.3	39.2
	7.6	87.8	4.6	0.5	44.8	54.7
	6.4	84.2	9.4	0.2	29.9	69.9
	0.5	74.6	24.9	0.1	15.5	84.4
27.3	26.4	73.6	0.0	0.1	74.9	25.0
	12.9	86.5	0.6	0.0**	72.0**	28.0**
	6.9	88.4	4.7	0.1	30.0	69.9
	5.6	85.0	9.4	0.1	15.0	84.9
40.0	26.7	73.3	0.0	0.0	93.7	6.3
	12.9	86.6	0.5	0.0	17.0	83.0
	2.0	93.1	4.9	0.1	15.0	84.9
90.0	27.4	72.6	0.0	0.0	97.5	2.5
	13.0	86.7	0.3	0.0	6.1	93.9

* Критическая точка растворимости

** Нижняя критическая точка двойной системы вода – диизопропиламин

Таблица 6

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы формиат калия – вода – диизопропиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °С
КНСОО	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
0.00	72.00	28.00	27.3
1.81	66.61	31.58	21.8
3.99	60.59	35.42	14.5
5.53	56.36	38.11	9.6

Таблица 7

Растворимость компонентов тройной системы формиат калия – вода – диизопропиламин

t, °С	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	КНСОО	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	КНСОО	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH
10.0	77.3	22.7	0.0	5.1	61.7	33.2
	34.8	64.6	0.6	4.9*	61.3*	33.8*
	16.5	80.3	3.2	2.9	43.7	53.4
	11.0	79.2	9.8	0.9	29.7	69.4
	7.4	72.2	20.4	0.3	15.0	84.7
25.0	78.4	21.6	0.0	0.7*	64.5*	34.8*
	34.8	64.7	0.5	0.6	44.8	54.7
	16.5	80.5	3.0	0.4	29.9	69.7
	2.1	87.1	10.8	0.2	15.0	84.8
	0.8	77.4	21.8			
27.3	78.4	21.6	0.0	0.0**	72.0**	28.0**
	34.8	64.7	0.5	0.2	44.9	54.9
	16.5	80.5	3.0	0.1	30.0	69.9
	1.3	87.8	10.9	0.1	14.0	85.9
	0.3	77.8	21.9			
40.0	81.4	18.6	0.0	0.0	93.7	6.3
	34.9	64.7	0.4	0.0	17.0	83.0
	16.6	80.8	2.6	0.1	15.9	84.0
60.0	82.9	17.1	0.0	0.0	95.7	4.3
	34.9	64.9	0.2	0.0	7.8	92.2
	16.7	81.1	2.2			

* Критическая точка растворимости

** Нижняя критическая точка двойной системы вода – диизопропиламин

Таблица 8

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °C
NaNO ₃	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
0.00	71.50	28.50	27.3
10.01	56.95	33.04	21.2
17.00	45.82	37.18	-1.0
19.50	41.99	38.51	-15.6

Таблица 9

Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaNO ₃	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaNO ₃	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH
1	2	3	4	5	6	7
-17.0	37.8	62.2	0.0	12.1	36.0	51.9
	31.0	60.7	8.3	6.8	22.4	70.8
	24.9	56.3	18.8	0.5	9.9	89.6
	17.3	48.0	34.7			
-15.6	38.5	61.5	0.0	18.4	47.3	34.3
	32.4	59.5	8.1	12.5	35.9	51.6
	26.0	55.5	18.5	7.9	22.1	70.0
	19.7*	49.6*	30.7*	0.5	9.9	89.5
-15.0	38.6	61.4	0.0	17.9	47.6	34.5
	32.1	59.8	8.1	12.1	36.0	51.9
	23.5	57.4	19.1	6.9	22.3	70.8
	19.0*	50.4*	30.6*	0.4	10.0	89.6
-10.0	39.8	60.2	0.0	17.3	48.0	34.7
	28.9	62.6	8.5	12.1	36.0	51.9
	24.4	56.7	18.9	5.8	22.6	71.6
	18.4*	50.6*	31.0*	0.4	9.9	89.6
0.0	40.6	59.4	0.0	15.6	48.9	35.5
	27.9	63.4	8.7	10.9	36.5	52.6
	22.0	58.5	19.5	6.1	22.5	71.4
	16.9*	53.1*	31.0*	0.4	9.9	89.6
25.0	47.5	52.5	0.0	3.7	55.9	40.4
	29.0	69.3	1.7	3.2	39.7	57.1
	11.7	77.7	10.6	2.8	23.3	73.9
	5.8	70.6	23.6	0.4	9.9	89.6
	5.4*	65.7*	28.9*			

1	2	3	4	5	6	7
27.3	47.5	52.5	0.0	1.4	57.2	41.4
	29.2	69.7	1.1	1.1	40.6	58.3
	8.0	81.0	11.0	1.0	23.8	75.2
	0.2	74.8	25.0	0.8	9.9	89.3
	0.0**	72.0**	28.0**			
28.0	47.9	52.1	0.0	0.0	54.0	46.0
	29.2	69.9	0.9	2.9	39.8	57.3
	5.8	82.9	11.3	0.8	23.8	75.4
	0.0	86.0	14.0	0.3	10.0	89.7
50.0	53.3	46.7	0.0	0.0	95.9	4.1
	29.2	69.8	1.0	0.0	9.9	90.1
90.0	62.3	37.7	0.0	0.0	97.5	2.5
	29.3	70.1	0.6	0.0	6.1	93.9

* Критическая точка растворимости.

** Нижняя критическая точка двойной системы вода – диизопропиламин

Значения показателей преломления жидких фаз в зависимости от содержания нитрата натрия в смесях компонентов по сечениям I–IV системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин при 25.0°C

NaNO ₃ , мас.%	n _D ²⁵		Приме- чание	NaNO ₃ , мас.%	n _D ²⁵		Приме- чание
	Органи- ческая фаза	Водная фаза			Органи- ческая фаза	Водная фаза	
1	2	3	4	5	6	7	8
	Сечение I			34.32	1.4000	1.3900	монот.
0.00	1.3514		гом.	38.64	1.4000	1.3900	-/-
2.91	1.3539		-/-	39.74	1.4000	1.3900	-/-
5.97	1.3567		-/-	42.00	1.4000	1.3900	-/-
8.83	1.3591		-/-	43.51	1.4000	1.3900	-/-
9.97	1.3603		-/-				
10.95	1.3947	1.3561	рассл.		Сечение III		
12.02	1.3955	1.3555	-/-	0.00	1.3839		гом.
12.79	1.3961	1.3573	-/-	1.00	1.3850		-/-
13.98	1.3971	1.3578	-/-	2.00	1.3865		-/-
15.00	1.3976	1.3590	-/-	3.50	1.3895	1.3525	рассл.
18.02	1.3978	1.3611	-/-	4.99	1.3924	1.3542	-/-
21.99	1.3988	1.3645	-/-	7.95	1.3947	1.3561	-/-
24.01	1.3990	1.3661	-/-	10.94	1.3982	1.3619	-/-
26.04	1.3991	1.3674	-/-	13.55	1.3988	1.3649	-/-
28.02	1.3991	1.3681	-/-	16.92	1.3990	1.3685	-/-
29.57	1.3991	1.3723	-/-	17.18	1.3990	1.3714	-/-
30.02	1.3991	1.3731	-/-	18.48	1.3990	1.3731	-/-
34.00	1.3991	1.3781	-/-	18.98	1.3990	1.3736	-/-
36.68	1.3992	1.3809	-/-	22.64	1.3995	1.3783	-/-
38.01	1.3992	1.3839	-/-	25.93	1.3996	1.3839	-/-
39.98	1.3995	1.3864	-/-	28.52	1.3997	1.3871	-/-
40.98	1.3996	1.3870	-/-	29.34	1.3997	1.3891	-/-
41.98	1.4000	1.3900	-/-	30.98	1.4000	1.3900	монот.
43.01	1.4000	1.3900	-/-	33.02	1.4000	1.3900	-/-
45.99	1.4000	1.3900	-/-	36.97	1.4000	1.3900	-/-
49.98	1.4000	1.3900	-/-				
	Сечение II				Сечение IV		
0.00	1.3633		гом.	0.00	1.3942		гом.
1.48	1.3674		-/-	0.70	1.3946		-/-
2.98	1.3712		-/-	1.40	1.3965		-/-
4.49	1.3756		-/-	2.09	1.3965	1.3576	рассл.
8.00	1.3914	1.3534	рассл.	3.00	1.3968	1.3591	-/-
11.00	1.3965	1.3576	-/-	6.01	1.3989	1.3645	-/-
14.03	1.3981	1.3613	-/-	9.00	1.3990	1.3662	-/-
16.77	1.3990	1.3651	-/-	10.74	1.3990	1.3694	-/-
19.79	1.3991	1.3679	-/-	12.00	1.3990	1.3715	-/-
21.11	1.3991	1.3687	-/-	12.48	1.3991	1.3720	-/-
22.51	1.3991	1.3709	-/-	15.01	1.3992	1.3770	-/-
24.01	1.3992	1.3725	-/-	15.70	1.3992	1.3784	-/-
24.45	1.3993	1.3744	-/-	19.01	1.3992	1.3871	-/-
26.23	1.3993	1.3759	-/-	21.96	1.3993	1.3876	-/-
29.01	1.3995	1.3800	-/-	23.96	1.4000	1.3900	монот.
31.82	1.3997	1.3839	-/-	27.00	1.4000	1.3900	-/-
				29.82	1.4000	1.3900	-/-

Таблица 11

Значения показателей преломления жидких фаз в зависимости от содержания воды в
 смесях компонентов по сечениям V и VI системы нитрат натрия – вода –
 диизопропиламин при 25.0°C

H ₂ O, мас. %	n _D ²⁵		Примечание
	Органическая фаза		
	Сечение V		
0.00	1.3920		насыщ.
2.49	1.3940		-//-
4.42	1.3966		-//-
7.12	1.3997		-//-
8.02	1.4000		МОНОТ.
10.12	1.4000		-//-
	Сечение VI		
0.00	1.3920		насыщ.
1.57	1.3945		-//-
3.14	1.3973		-//-
4.08	1.3994		-//-
4.21	1.3997		-//-
5.01	1.4000		МОНОТ.
6.21	1.4000		-//-

Таблица 12

Данные для построения нод поля насыщенных растворов системы нитрат натрия – вода –
 диизопропиламин при 25.0°C

Ноды	n _D ²⁵		Содержание NaNO ₃ в точках нод на сечениях, мас. %	
	Органическая фаза		V	VI
14	1.4000		7.6	4.4
15	1.3980		5.9	3.7
16	1.3960		4.1	2.4
17	1.3940		2.5	1.6

Таблица 13

Данные для построения нод поля расслоения системы нитрат натрия – вода –
диизопропиламин при 25.0°C

Ноды	n_D^{25}	Содержание NaNO_3 в точках нод на сечениях, мас. %			
	Водная фаза	I	II	III	IV
1	1.3880	41.8	35.2	28.8	22.0
2	1.3860	39.8	33.7	27.7	20.9
3	1.3840	38.4	32.0	26.1	19.7
4	1.3820	37.4	30.6	24.9	18.4
5	1.3800	35.9	29.0	23.8	16.9
6	1.3780	33.9	27.2	22.4	15.4
7	1.3760	32.8	25.8	20.0	14.4
8	1.3740	31.4	24.8	19.4	13.3
9	1.3720	29.8	23.5	18.2	12.1
10	1.3700	28.0	21.5	17.5	11.3
11	1.3680	26.4	20.6	16.4	10.2
12	1.3660	24.1	18.6	14.7	9.0
13	1.3640	21.4	16.0	12.9	7.9
14	1.3620	19.0	14.6	11.2	6.5
15	1.3600	17.2	13.0	10.1	5.0
16	1.3590	15.0	12.2	9.6	4.6
17	1.3580	12.6	11.4	9.1	3.2
18	1.3570	12.0	10.6	8.5	

Таблица 14

Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия– вода – диизопропиламин
при 25.0°C, мас. %

Ноды	Водная фаза			Органическая фаза		
	H_2O	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	NaNO_3	H_2O	$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	NaNO_3
	2	3	4	5	6	7
1	77.6	8.9	48.2	17.4	81.8	0.8
2	77.0	7.0	45.8	16.6	82.4	1.0
3	75.2	5.5	44.7	15.5	83.3	1.2
4	74.5	4.5	43.2	14.6	84.0	1.4
5	73.3	3.2	41.5	14.0	84.5	1.5
6	70.8	2.7	39.3	13.6	84.8	1.6
7	68.1	2.4	37.5	13.2	85.1	1.7
8	66.8	2.2	36.5	12.8	85.4	1.8
9	65.2	2.0	35.2	12.1	86.0	1.9
10	63.2	1.6	32.8	11.5	86.5	2.0
11	62.4	1.1	31.0	11.0	86.9	2.1
12	61.6	0.9	29.5	10.5	87.3	2.2

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6	7
13	60.1	0.6	26.5	9.6	88.1	2.3
14	58.0	0.5	23.5	9.1	88.5	2.4
15	56.5	0.3	21.0	8.6	88.9	2.5
16	55.0	0.3	19.3	8.3	89.1	2.6
17	54.0	0.2	16.0	8.0	89.3	2.7
18	51.6	0.2	13.5	7.8	89.4	2.8

Таблица 15

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °C
KI	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
0.00	71.50	28.50	27.3
9.80	62.25	27.95	36.1
15.31	60.06	24.63	37.6
24.79	54.90	20.31	36.8
29.70	54.14	16.16	35.2
32.40	53.06	14.54	33.7
41.22	47.01	11.77	27.1
48.33	41.61	10.06	15.5
49.24	40.81	9.95	4.8

Растворимость компонентов тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	KI	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	KI	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH
1	2	3	4	5	6	7
0.0	56.0	44.0	0.0	28.4	35.8	35.8
	50.8	43.8	5.4	24.7	28.6	46.7
	44.9	42.4	12.7	14.0	22.4	63.6
	38.2	45.7	16.1	1.9	14.7	83.4
4.8	56.8	43.2	0.0	29.3	35.4	35.4
	52.1*	42.7*	5.2*	24.8	28.6	46.6
	47.5	42.4	10.1	14.0	22.4	63.6
	46.2	41.4	12.4	2.0	14.7	83.3
	39.4	44.8	15.8			
15.0	58.5	41.5	0.0	39.0	43.1	24.3
	50.3	44.2	5.5	32.6	37.1	37.1
	48.1*	41.4*	10.5*	25.8	31.5	51.5
	44.8	42.5	12.7	17.0	25.1	71.4
	42.1	42.1	18.9	3.5	14.5	82.0
25.0	59.8	40.2	0.0	35.4	45.1	25.3
	46.0	48.1	5.9	29.6	37.1	37.1
	41.8*	47.5*	10.7*	25.8	31.2	50.9
	40.7	45.7	13.6	17.9	23.8	67.7
	38.4	44.6	20.0	8.5	13.7	77.8
27.3	59.9	40.1	0.0	28.3	37.3	37.3
	44.1	49.8	6.1	25.5	31.3	51.1
	41.2*	47.0*	11.8*	17.6	23.4	66.6
	39.5	46.6	13.9	10.0	13.5	76.5
	38.4	45.6	20.5	0.0**	72.0**	28.0**
	33.9	45.9	25.8			
35.0	60.8	39.2	0.0	0.0	90.8	9.2
	33.90	58.8	7.3	7.4	82.4	10.2
	32.4	55.4	12.2	8.1	75.4	16.5
	24	58.5	17.5	8.2*	73.4*	18.4*
	27.8	52.7	19.5	8.1	70.8	21.1
	29.7*	54.1*	16.2*	9.1	66.4	24.5
	25.3	51.5	23.2	9.3	62.6	28.1
	24	48.6	27.4	7.0	59.5	33.5
	22.9	46.3	30.8	6.9	55.9	37.2
	21.4	43.2	35.4	6.6	51.4	42.0
	20.2	39.9	39.9	6.5	46.8	46.8
	17.8	31.2	51.0	3.0	36.9	60.1
	12.0	22.9	65.1	0.4	25.9	73.7
5.6	14.2	80.2	0.0	25.7	74.3	
37.0	61.0	39.0	0.0	0.0	90.7	9.3
	30.8	61.6	7.6	12.4	78.0	9.6
	28.2	58.9	12.9	13.4	71.0	15.6
	26.8	56.4	16.8	13.8	66.4	19.8
	23.9	55.6	20.5	14.1*	65.1*	20.8*

Продолжение таблицы 16

	2	3	4	5	6	7
	21.2*	56.7*	22.1*	14.0	62.8	23.2
	20.8	54.6	24.6	14.2	59.2	26.6
	20.6	50.8	28.6	14.0	55.0	31.0
	20.6	47.6	31.8	13.2	52.1	34.7
	19.8	44.1	36.1	12.9	47.9	39.2
	19.0	40.5	40.5	11.8	44.1	44.1
	15.4	32.1	52.5	7.7	35.1	57.2
	9.4	23.6	67.0	3.0	25.2	71.8
	4.8	14.3	80.9	0.0	24.2	75.8
37.6	61.2	38.8	0.0	0.0	90.8	9.2
	30.0	62.3	7.7	12.8	77.6	9.6
	30.0	57.4	12.6	12.0	72.2	15.8
	19.2	62.2	18.6	14.5	65.8	19.7
	17.0	60.6	22.4	16.8	60.7	22.5
	15.3*	60.1*	24.6*	18.0	56.6	25.4
	18.2	56.4	25.4	15.8	53.9	30.3
	16.0	53.8	30.2	14.2	51.5	34.3
	14.5	51.3	34.2	13.6	47.5	38.9
	14.0	47.3	38.7	11.5	44.3	44.3
	12.0	44.0	44.0	9.5	34.4	56.1
	10.0	34.2	55.8	5.4	24.6	70.0
	6.0	24.4	69.6	0.0	24.1	75.9
	4.4	14.3	81.3			
40.0	61.5	38.5	0.0	0.0	93.7	6.3
	45.3	53.1	1.6	0.0	17.0	83.0
60.0	63.8	36.3	0.0	0.0	7.8	92.2
	0.0	95.7	4.3			

* Критическая точка растворимости.

** Нижняя критическая точка двойной системы вода – диизопропиламин.

Таблица 17

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения K_p диизопроламина в тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaCl, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	NaCl	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaCl	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
10.0	23.3	75.9	0.8	1.5	7.9	90.6	113
15.0	24.2	75.1	0.7	1.5	7.5	91.0	130
20.0	24.5	74.9	0.6	1.4	7.2	91.4	152
25.0	25.0	74.5	0.5	1.3	7.1	91.6	182
27.3	25.0	74.5	0.5	1.2	7.1	91.7	184
30.0	25.7	73.9	0.4	1.0	6.6	92.6	231
40.0	26.5	73.2	0.3	0.8	6.0	93.2	310
90.0	28.5	71.3	0.2	0.2	3.8	96.0	480

Таблица 18

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения K_p диизопроламина в тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым HCOOK, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	HCOOK	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	HCOOK	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
10.0	75.5	24.4	0.1	1.3	2.2	96.5	965
15.0	75.8	24.1	0.1	1.0	1.3	97.7	977
20.0	77.3	22.6	0.1	0.8	1.0	98.2	982
25.0	77.5	22.4	0.1	0.8	0.7	98.5	985
27.3	78.0	21.9	0.1	0.7	0.7	98.6	986
30.0	78.5	21.4	0.1	0.5	0.6	98.9	989
40.0	79.5	20.4	0.1	0.5	0.4	99.1	991
50.0	81.3	18.7	0.1	0.3	0.4	99.3	993
60.0	82.4	17.5	0.1	0.2	0.3	99.5	995

Таблица 19

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения K_p диизопроламина в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaNO ₃ , мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	NaNO ₃	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaNO ₃	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
-15.6	19.4	42.3	38.3	19.4	42.3	38.3	1.0
-15.0	24.6	41.3	34.1	4.7	47.6	47.7	1.4
-10.0	32.8	66.9	0.2	3.3	22.5	74.2	371.0
0.0	42.0	57.8	0.2	3.0	10.4	86.6	433.0
10.0	45.2	54.7	0.1	2.9	10.0	87.1	871.0
15.0	46.3	53.6	0.1	2.9	9.8	87.3	873.0
20.0	47.1	52.8	0.1	2.8	9.7	87.5	875.0
25.0	47.3	52.5	0.1	2.3	8.7	89.0	890.0
27.3	48.2	51.7	0.1	2.7	6.5	90.8	908.0
28.0	48.4	51.5	0.1	2.7	5.8	91.5	915.0
30.0	48.5	51.4	0.1	2.6	5.7	91.7	917.0
35.0	49.0	50.9	0.1	2.6	4.7	92.7	927.0
50.0	49.8	50.1	0.1	2.5	3.2	94.3	943.0
90.0	62.3	37.6	0.1	2.0	2.7	97.2	972.0

Таблица 20

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения K_p диизопроламина в тройной системе иодид калия – вода – диизопропиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KI, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KI	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	KI	H ₂ O	(i-C ₃ H ₇) ₂ NH	
4.8	48.3	42.0	9.7	48.3	42.0	9.7	1.0
15.0	56.5	42.6	0.9	34.8	32.7	32.5	35.9
25.0	57.5	41.7	0.8	22.5	23.4	54.1	67.6
27.3	57.5	41.9	0.6	2.0	4.9	93.1	155.1
35.0	58.4	41.1	0.5	1.3	3.7	95.0	190.0
37.0	59.8	39.7	0.5	1.3	3.5	95.2	190.4
37.6	60.8	38.7	0.5	1.3	3.2	95.5	191.0
40.0	61.0	38.7	0.3	1.0	3.0	96.0	320.0
60.0	63.0	36.8	0.2	0.8	1.5	97.7	488.5

Растворимость компонентов тройной системы хлорид натрия – вода – дипропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaCl	H ₂ O	(H-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaCl	H ₂ O	(H-C ₃ H ₇) ₂ NH
0.0	26.3	73.7	0.0	0.0	50.0	50.0
	13.8	84.5	1.7	0.5	44.8	54.7
	7.9	87.5	4.6	0.6	29.8	69.6
	0.0	90.8	9.2	0.8	14.9	84.3
10.0	26.3	73.7	0.0	0.0	34	66
	13.9	85.4	0.7	0.2	29.9	69.9
	4.9	90.3	4.8	0.1	15.0	84.9
	0.0	93.5	6.5			
25.0	26.6	73.4	0.0	0.0	95.8	4.2
	13.9	85.7	0.4	0.0	22.7	77.3
40.0	26.7	73.3	0.0	0.0	97.5	2.5
	13.9	85.8	0.3	0.0	14.7	85.3
60.0	27.0	73.0	0.0	0.0	98.5	1.8
	13.9	85.9	0.2	0.0	9.2	90.8

Таблица 22

Растворимость компонентов тройной системы формиат натрия – вода – дипропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaHCOO	H ₂ O	(H-C ₃ H ₇) ₂ NH	NaHCOO	H ₂ O	(H-C ₃ H ₇) ₂ NH
30.0	50.6	49.4	0.0	0.0	96.5	3.5
	30.0	69.9	0.1	0.0	19.9	80.1
	14.9	84.2	0.9			
40.0	52.0	48.0	0.0	0.0	97.6	2.4
	30.0	69.9	0.1	0.0	14.8	85.2
	14.9	84.3	0.8			
50.0	53.4	46.6	0.0	0.0	97.9	2.1
	30.0	69.9	0.1	0.0	11.2	88.8
	14.9	84.4	0.7			
60.0	55.0	45.0	0.0	0.0	98.1	1.9
	30.0	69.9	0.1	0.0	9.2	90.8
	14.9	84.5	0.6			

Растворимость компонентов тройной системы формиат калия – вода – дипропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	KHCOO	H ₂ O	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH	KHCOO	H ₂ O	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH
10.0	77.3	22.7	0.0	1.8	14.9	83.3
	14.8	83.4	1.8	1.3	28.9	69.8
	0.0	93.5	6.5	0.0	33.8	66.2
20.0	78.0	22.0	0.0	1.6	14.8	83.6
	14.8	83.6	1.6	0.0	25.3	74.7
	0.0	95.5	4.5			
25.0	78.0	22.0	0.0	1.3	14.8	83.9
	14.8	83.7	1.5	0.0	23.0	77.0
	0.0	95.7	4.3			
30.0	78.8	21.2	0.0	0.8	14.9	84.3
	14.8	83.9	1.3	0.0	20.0	80.0
	0.0	95.7	4.3			
40.0	80.5	19.5	0.0	0.0	97.5	2.5
	14.8	84.1	1.1	0.0	14.5	85.5
60.0	83.0	17.0	0.0	0.0	98.0	2.0
	14.9	84.3	0.8	0.0	9.2	90.8

Таблица 24

Зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I – VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин

№ сечения	t, °C	(C ₃ H ₇) ₂ NH в смеси с водой, мас. %	NaNO ₃ , мас. %
I	2.4	11.00	4.03
II	1.0	20.01	4.06
III	0.9	23.52*	3.99*
IV	0.9	26.01	3.71
V	0.9	27.53	3.82
VI	0.9	32.02	4.18
VII	1.3	38.01	3.22
VIII	2.1	44.02	2.80

* Критическая точка растворимости.

Таблица 25

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °C
NaNO ₃	H ₂ O	(н-C ₃ H ₇) ₂ NH	
13.9	65.9	20.2	-10.0
13.3	66.3	20.4	-10.0
10.8	68.2	21.0	-5.0
8.0	70.4	21.6	-1.9
6.4	71.6	22.0	0.0
4.7	72.9	22.4	-5.0
4.0	73.4	22.6	0.9
2.2	74.8	23.0	0.0

Таблица 26

Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	NaNO ₃	H ₂ O	(C ₃ H ₇) ₂ NH	NaNO ₃	H ₂ O	(C ₃ H ₇) ₂ NH
1	2	3	4	5	6	7
-10.0	35.7	64.3	0.0	25.2	74.8	0.0
	18.5	72.6	8.9	15.8	74.9	9.3
	15.1	67.9	17.0	14.2	68.1	17.2
	13.9	65.9	20.2	13.3	66.3	20.4
	12.8	59.3	27.9	7.8	51.6	40.6
	9.9	50.5	39.6	2.1	34.3	63.6
	6.7	32.7	60.6	0.0	24.4	75.6
-5.0	0.4	19.9	79.7			
	41.0	59.0	0.0	15.0	85.0	0.0
	21.3	75.5	3.2	6.2	83.5	10.3
	14.2	76.7	9.4	5.0	76.0	19.0
	11.7	70.6	17.7	4.7	72.9	22.4
	10.8	68.2	21.0	4.0	65.3	30.7
	9.3	61.7	29.0	2.8	54.4	42.8
	8.0	51.5	40.5	0.2	34.9	64.9
5.8	33.0	61.2	0.0	33.6	66.4	
-1.9	0.6	19.9	79.5			
	41.8	58.5	0.0	6.9	52.1	41.0
	19.5	77.9	2.6	4.8	33.3	61.9
	11.5	78.8	9.7	0.7	19.9	79.4
	8.8	73.0	18.2	8.0	92.0	0.0
	8.0	70.4	21.6	0.0	90.0	10.0
0.0	7.1	63.2	29.7	0.0	53.0	47.0
	42.2	57.8	0.0	0.9	19.8	79.3

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6	7
0.0	21.5	76.3	2.2	0.0	90.8	9.2
	9.5	80.5	10.0	0.6	88.5	10.9
	7.0	74.4	18.6	2.0	78.4	19.6
	6.4	71.6	22.0	2.2	74.8	23.0
	5.6	64.2	30.2	1.6	66.9	31.5
	5.4	53.0	41.6	0.7	55.6	43.7
	4.1	33.6	62.3	0.0	48.4	51.6
0.9	42.4	57.6	0.0	0.8	19.8	79.4
	21.6	76.5	1.9	0.0	91.2	8.8
	9.3	84.0	6.7	0.8	88.3	10.9
	8.2	81.7	10.1	3.6	77.1	19.3
	4.5	76.4	19.1	4.0	73.4	22.6
	4.0	73.4	22.6	3.6	71.3	25.1
	3.7	71.3	25.0	3.7	70.1	26.5
	3.8	69.7	26.5	3.9	65.3	30.8
	4.2	65.1	30.7	2.1	60.7	37.2
	4.3	59.3	36.4	1.0	55.4	43.6
	5.0	53.2	41.8	0.0	48.4	51.6
	3.9	33.6	62.5			
1.5	42.6	57.4	0.0	1.7	55.2	43.4
	21.5	76.3	2.2	2.4	57.3	40.3
	9.3	84.2	6.8	4.1	53.7	42.2
	3.5	84.2	12.6	3.6	33.7	62.7
	0.0	91.7	8.3	0.7	19.9	79.4
	0.0	47	53.0			
5.0	43.4	56.9	0.0	0.0	40.8	59.2
	21.6	76.5	1.9	1.9	34.3	63.8
	9.5	85.0	5.5	0.5	20.2	79.6
	0.0	92.5	7.5			
25.0	47.5	52.5	0.0	0.0	95.8	4.2
	21.8	77.1	1.1	0.0	22.8	77.2
	9.7	87.7	2.6	0.3	19.9	79.8
50.0	52.8	47.2	0.0	9.8	88.6	1.6
	49.9	85.0	0.3	0.0	98.0	2.0
	21.9	77.3	0.8	0.0	11.2	88.8
90.0	62.0	38.0	0.0	0.0	6.2	93.8
	49.8	49.7	0.5	10.0	89.5	0.5
	22.0	77.8	0.2	0.0	98.6	1.4

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p дипропиламина в тройной системе иодид калия – вода – дипропиламин

$t, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaCl, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	NaCl	H ₂ O	(н-С ₃ H ₇) ₂ NH	NaCl	H ₂ O	(н-С ₃ H ₇) ₂ NH	
10.0	25.3	73.8	0.9	0.5	7.2	92.3	102.6
15.0	25.7	73.4	0.9	0.4	7.1	92.5	102.8
25.0	25.9	73.3	0.8	0.4	6.8	92.8	116.0
30.0	26.3	73.0	0.7	0.3	6.7	93.0	132.9
40.0	26.5	72.9	0.6	0.3	6.4	93.3	155.5
50.0	26.7	72.8	0.5	0.2	6.1	93.7	187.4
60.0	26.9	72.7	0.4	0.2	5.8	94.0	235.0

Таблица 28

Составы жидких фаз монотектического равновесия и коэффициенты распределения K_p дипроламина в тройной системе формиат натрия – вода – дипропиламин

$t, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaHCOO, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	HCOONa	H ₂ O	(C ₃ H ₇) ₂ NH	HCOONa	H ₂ O	(C ₃ H ₇) ₂ NH	
30.0	49.5	50.4	0.1	6.5	7.5	86.0	860.0
40.0	51.3	48.6	0.1	6.4	7.4	86.2	862.0
50.0	53.0	46.9	0.1	6.3	7.2	86.5	865.0
60.0	53.8	46.1	0.1	6.2	7.1	86.7	867.0

Таблица 29

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p дипропиламина в тройной системе формиат калия – вода – дипропиламин

$t, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KHCOO, мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KHCOO	H ₂ O	(н-С ₃ H ₇) ₂ NH	KHCOO	H ₂ O	(н-С ₃ H ₇) ₂ NH	
10.0	75.4	23.9	0.7	1.4	1.5	97.1	138.7
15.0	76.1	23.3	0.6	1.3	1.0	97.7	162.8
20.0	76.8	22.7	0.5	1.3	0.6	98.1	196.2
25.0	78.0	21.6	0.4	1.2	0.5	98.3	245.8
30.0	78.4	21.3	0.3	1.0	0.5	98.5	328.3
40.0	79.6	20.2	0.2	1.0	0.4	98.6	493.0
50.0	82.2	17.6	0.2	0.8	0.4	98.8	494.0
60.0	82.6	17.2	0.2	0.7	0.3	99.0	495.0

Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения K_p дипропиламина в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин

$t, ^\circ\text{C}$	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaNO_3 , мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	NaNO_3	H_2O	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	NaNO_3	H_2O	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	
10	43.7	56.1	0.2	2.0	13.1	84.9	424.5
15	44.7	55.1	0.2	1.8	11.0	87.2	436.0
20	45.8	54.0	0.2	1.5	9.2	89.3	446.5
25	47.0	52.8	0.2	1.3	7.6	91.1	455.5
30	48.3	51.6	0.1	1.0	6.4	92.6	926.0
35	49.5	50.4	0.1	0.8	5.5	93.7	937.0
40	50.7	49.2	0.1	0.5	4.7	94.8	948.0
50	53.3	46.6	0.1	0.3	4.3	95.4	954.0
60	55.2	44.7	0.1	0.2	4.0	95.8	958.0
90	61.5	38.4	0.1	0.1	3.8	96.1	961.0

Таблица 31

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, $t, ^\circ\text{C}$
KBr	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
0.00	67.9	32.1	18.3
14.0	61.9	24.1	9.5
24.0	58.5	17.5	2.8
28.2	56.0	15.8	1.1

Растворимость компонентов тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин

t, °C	Состав насыщенного раствора, мас.%					
	KBr	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	KBr	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N
1	2	3	4	5	6	7
0.0	34.9	65.1	0.0	13.6	43.2	43.2
	30.8	63.7	5.5	9.2	34.5	56.3
	26.2	60.5	13.3	5.0	24.7	70.3
	22.6	55.7	21.7	2.4	17.6	80.0
	18.4	50.6	31.0	1.0	11.9	87.1
1.1	35.0	65.0	0.0	14.4	42.8	42.8
	31.7	62.8	5.5	9.6	34.4	56.0
	28.2*	60.0*	11.8*	5.4	24.6	70.0
	27.2	59.7	13.1	2.5	18.1	79.4
	23.5	55.1	21.4	1.6	11.8	86.6
	19.5	49.9	30.6			
5.0	36.0	64.0	0.0	16.6	51.7	31.7
	29.2	68.0	2.8	12.2	43.9	43.9
	26.6	67.5	5.9	9.0	34.6	56.4
	23.6	62.6	13.8	4.8	24.8	70.4
	20.4*	58.9*	20.7	2.9	21.5	75.6
	19.8	57.7	22.5	1.2	11.9	86.9
10.0	37.3	62.7	0.0	11.0	55.2	33.8
	29.7	69.4	0.9	8.2	45.9	45.9
	19.6	74.0	6.4	5.2	41.2	58.8
	16.2	68.7	15.1	4.2	30.8	65.0
	13.2	62.5	24.3	2.8	25.3	71.9
	12.6*	62.1*	25.3*	0.1	12.0	87.9
15.0	38.5	61.5	0.0	4.8*	65.4*	29.8*
	29.8	69.4	0.8	4.4	59.3	36.3
	12.0	81.0	7.0	3.4	48.3	48.3
	10.9	80.1	9.0	2.0	37.2	60.8
	7.0	76.3	16.7	0.8	25.8	73.4
	5.0	68.4	26.6	0.6	11.9	87.5
18.3	39.1	60.9	0.0	0.2	81.8	18.0
	29.8	69.5	0.7	0.2	49.9	49.9
	11.3	82.5	6.2	0.1	71.9	28.0
	7.4	85.2	7.4	0.1	61.9	38.0
	0.3	37.9	61.8	0.0**	67.9**	32.1**
	0.3	25.9	73.8			
20.0	39.5	60.5	0.0	5.0	87.4	7.6
	29.8	69.5	0.7	0.0	88.5	11.5
	11.4	83.4	5.2			
25.0	40.4	59.6	0.0	11.5	84.5	4.0
	29.8	69.5	0.7			
30.0	41.4	58.6	0.0	11.6	85.0	3.4
	29.8	70.2	0.6	0.0	94.2	5.8
35.0	42.2	57.8	0.0	11.7	85.7	2.6
	29.8	69.6	0.6	0.0	95.2	4.8
40.0	43.0	57.0	0.0	11.7	85.9	2.4

Продолжение таблицы 32

	2	3	4	5	6	7
	29.8	69.6	0.6			
45.0	44.0	56.0	0.0	11.8	86.4	1.8
	29.8	69.6	0.6			
50.0	44.5	55.5	0.0	11.8	86.6	1.6
	29.9	69.6	0.5			
55.0	45.4	54.6	0.0	11.9	86.9	1.2
	29.9	69.7	0.4			
60.0	46.1	53.9	0.0	11.9	87.0	1.1
	29.9	69.8	0.3			

* Критическая точка растворимости

** Нижняя критическая точка двойной системы вода – триэтиламин

Таблица 33

Составы и температуры, соответствующие критическим точкам растворимости тройной системы иодид калия – вода – триэтиламин

Составы, соответствующие критическим точкам растворимости, мас. %			Температуры, соответствующие критическим точкам растворимости, t, °C
KI	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	
0.00	67.80	32.20	18.3
0.99	64.36	34.65	19.5
3.00	50.44	46.56	21.3
4.00	37.44	58.56	21.6
6.00	25.38	68.62	21.5
10.50	14.32	75.18	13.0
41.64	43.32	15.04	11.8
43.00	45.60	11.40	13.7
44.86	44.95	10.19	11.8
45.99	44.56	9.45	10.1
48.73	42.63	8.64	4.2
50.00	42.48	7.52	2.2
59.5	33.9	6.60	1.9

Растворимость компонентов тройной системы иодид калия (I) – вода (II) – триэтиламин (III) (состав насыщенного раствора, мас.%)

I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0.0°C						17.0°C					
56.5	43.5	0.0	25.0	29.3	45.8	58.8	41.2	0.0	28.4	37.2	34.4
51.8	43.4	4.82	17.6	22.2	60.2	48.2	50.2	1.6	21.8	30.5	47.7
47.0	42.4	10.6	10.0	14.4	75.6	44.6	49.9	5.5	15.0	22.9	62.1
38.6	39.9	21.5	1.0	3.6	95.4	40.6	47.5	11.9	9.7**	14.9**	75.4**
31.6	35.6	32.8				38.2	46.3	15.5	8.4	12.8	78.8
1.9°C						18.0°C					
56.8	43.2	0.0	32.2	35.3	32.5	58.8	41.2	0.0	33.6	43.2	23.2
52.0	43.2	4.8	25.4	29.1	45.5	48.2	50.2	1.6	27.6	37.6	34.8
49.5*	42.3*	8.2*	17.9	22.2	59.9	43.2	51.1	5.7	20.8	30.9	48.3
47.8	41.8	10.4	9.5	14.5	76.0	39.2	48.6	12.2	13.6	33.8	52.6
39.6	39.3	21.1	1.0	3.7	95.3	37.5	46.9	15.6	9.1**	16.5**	74.4**
5.0°C						18.3°C					
57.0	43.0	0.0	33.6	34.5	31.9	36.8	46.1	17.1	6.8	14.9	78.3
51.4	43.7	4.9	26.2	28.8	45.0	34.2	44.1	21.7	1.7	6.3	92.0
48.4**	42.9**	8.7**	14.6	23.1	62.3	48.2	50.1	1.7	26.4	38.3	35.3
47.0	42.4	10.6	10.0	14.4	75.6	58.8	42.2	0.0	33.8	43.0	23.2
40.2	38.9	20.9				41.4	52.8	5.9	20.2	31.1	48.7
10.0°C						20.0°C					
57.4	42.6	0.0	38.7	46.0	15.3	40.0	48.0	12.0	13.6	23.3	63.1
48.6	46.3	5.1	32.8	43.7	23.5	37.2	47.1	15.7	8.2**	17.4**	74.4**
45.9**	44.6**	9.5**	26.6	38.2	35.2	36.5	46.4	17.1	6.5	15.0	78.5
45.8	43.4	10.8	17.9	32.0	50.1	33.9	44.3	21.8	1.7	6.5	91.8
41.8	43.3	14.7	11.2	14.2	74.6	59.0	41.0	0.0	0.8	2.8	96.4
12.0°C						23.0°C					
58.0	42.0	0.0	32.2	35.3	32.5	48.4	50.3	1.3	0.0	88.0	12.0
48.4	46.4	5.2	25.6	29.0	45.4	39.0	54.9	6.1	1.7	78.6	19.7
44.8**	45.0**	10.2**	18.6	22.0	59.4	37.5	50.0	12.5	1.6	64.0	34.4
44.6	44.3	11.1	10.8	14.3	74.9	31.2	44.7	24.1	1.6**	61.4**	37.0**
42.1	43.9	14.0	7.0	10.2	82.8	23.4	39.8	36.8	1.2	51.4	47.4
37.6	40.6	21.8	1.2	4.4	94.4	17.0	32.4	50.6	1.0	38.6	60.4
13.0°C						25.0°C					
58.4	41.6	0.0	37.6	40.6	21.8	68**	21.4**	71.8**	0.0	21.7	78.3
47.6	47.2	5.2	31.6	35.6	32.8	4.6	15.3	80.1			
43.0**	46.2**	10.8**	25.2	29.2	45.6	59.6	40.4	0.0	19.3	79.8	1.1
44.2	44.6	11.2	17.9	22.2	59.9	43.6	55.3	1.1	10.0	67.5	22.5
41.6	43.8	14.6	10.7**	14.7**	74.8**	32.4	60.9	6.7	9.8	58.6	31.6
40.4	43.5	16.1	10.4	14.3	75.3	28.0	57.6	14.4	7.8	73.8	18.4
37.8	41.7	20.5	6.5	10.3	83.2	25.0	56.25	18.75	5.0	85.5	9.5
14.0°C						25.0°C					
58.4	41.6	0.0	36.8	41.1	22.12	20.8	78.1	1.1	0.0	89.0	11.0
47.0	47.7	5.3	30.8	36.0	33.2	19.6	52.26	28.14	0.0	20.0	80.0
46.1	47.9	6.0	24.6	29.4	46.0	25.0°C					
42.8	45.8	11.4	17.4	22.3	60.3	59.8	40.2	0.0	0.0	90.0	10.0
41.0	44.2	14.8	10.5**	21.2**	68.3**	48.6	50.5	0.9	0.0	18.0	82.0
39.8	43.9	16.3	10.4	14.3	75.3	19.5	73.5	7.0			
37.4	41.9	20.7	6.2	10.3	83.5	60.0°C					
15.0°C						60.0°C					
58.5	41.5	0.0	30.2	36.3	33.5	63.8	36.3	0.0	20.7	77.9	1.4
47.1	49.1	3.8	23.8	29.7	46.5	48.8	50.8	0.4			
42.0	46.4	11.6	17.4	22.3	60.3						
40.4	44.7	14.9	9.7	14.4	75.9						
39.2	44.4	16.4	7.2**	13.0**	79.8**						
36.8	42.6	20.9	5.6	10.4	84.0						
36.4	41.3	22.3	1.4	5.1	93.5						

* Критическая конечная точка критической ноды монотектического состояния

** Критическая точка растворимости области расслоения.

Таблица 35

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KBr (мас.%), и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе бромид калия – вода – триэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KBr, мас.%						Kp
	Водная фаза			Органическая фаза			
	KBr	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	KBr	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	
1.1	28.2	54.4	17.4	28.2	54.4	17.4	1.0
5.0	35.8	60.6	3.6	0.7	8.1	91.2	15.3
10.0	36.8	59.7	3.5	0.8	6.9	92.3	26.4
15.0	38.2	58.6	3.2	0.9	6.2	92.9	29.0
18.3	39.1	57.9	3.0	1.0	6.0	93.0	31.0
20.0	39.3	57.8	2.9	1.1	5.5	93.4	32.2
25.0	40.0	57.3	2.7	1.3	4.7	94.0	34.8
30.0	41.0	56.5	2.5	1.4	4.3	94.3	37.1
35.0	41.8	56.0	2.2	1.3	3.7	95.0	43.2
40.0	42.3	55.8	1.9	1.2	3.4	95.4	50.2
45.0	43.5	54.8	1.7	1.0	3.1	95.9	56.4
50.0	44.0	54.7	1.3	0.8	2.5	96.7	74.4
55.0	45.0	54.1	0.9	0.7	2.3	97.0	107.8
60.0	45.6	53.7	0.7	0.5	1.5	98.0	140.0

Таблица 36

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KI (мас.%), и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KI, мас.%						Kp
	Водная фаза			Органическая фаза			
	KI	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	KI	H ₂ O	(C ₂ H ₅) ₃ N	
1.9	49.5	34.2	16.3	49.5	34.2	16.3	1.0
5.0	55.8	42.3	1.9	38.1	24.8	37.1	19.5
10.0	56.4	42.7	0.9	22.8	27.2	49.8	55.3
18.3	58.5	40.9	0.6	1.0	1.5	97.5	162.5
20.0	58.8	40.6	0.5	0.8	1.2	98.0	196.0
25.0	59.3	40.3	0.4	0.5	1.0	98.5	246.3
40.0	61.3	38.5	0.2	0.4	0.9	98.7	493.5
60.0	63.5	36.4	0.1	0.3	0.7	99.0	990.0

Зависимость выхода кристаллов формиата калия от содержания диизопропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов КНСОО (в %) в зависимости от концентрации диизопропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
75 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	*	*	0.1	1.9	4.5	8.3	14.6	27.3	65.3
15.0	*	*	*	*	0.6	1.5	5.0	12.0	33.1
20.0	*	*	*	*	*	*	*	0.2	18.0
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	4.4
27.3	*	*	*	*	*	*	*	*	3.1
76 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	3.1	4.2	5.5	7.3	9.8	13.5	19.8	32.3	69.9
15.0	1.1	1.7	2.5	3.5	4.8	6.9	10.4	17.3	38.1
20.0	*	*	*	*	*	*	0.2	6.0	23.6
25.0	*	*	*	*	*	*	*	0.6	10.2
27.3	*	*	*	*	*	*	*	*	9.1
30.0	*	*	*	*	*	*	*	*	4.5
77 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	8.4	9.4	10.7	12.5	15.0	18.7	24.9	37.2	74.3
15.0	6.5	7.0	7.8	8.8	10.2	12.2	15.6	22.5	43.0
20.0	*	*	*	0.1	1.3	3.0	5.9	11.7	29.0
27.3	*	*	*	*	0.9	2.5	4.3	8.1	19.8
30.0	*	*	*	*	*	*	0.8	4.8	15.7
78 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	13.5	14.6	15.9	17.6	20.0	23.7	29.8	42.0	78.6
15.0	11.7	12.3	13.0	14.0	15.3	17.4	20.7	27.5	47.8
20.0	3.9	4.4	5.0	5.8	7.0	8.7	11.5	17.2	34.3
25.0	2.7	2.9	3.3	3.8	4.5	5.6	7.3	10.9	21.4
27.3	*	0.1	0.5	1.1	1.9	3.0	5.0	8.9	20.5
30.0	*	*	*	*	*	0.2	1.7	5.4	16.4
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	2.4
79 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	18.5	19.6	20.8	22.6	25.0	28.6	34.6	46.6	82.8
15.0	16.8	17.4	18.0	19.1	20.4	22.4	25.7	32.4	52.4
20.0	9.5	9.9	10.5	11.3	12.5	14.1	17.0	22.6	39.5
25.0	8.3	8.6	8.9	9.4	10.1	11.2	12.9	16.4	26.8
27.3	5.6	5.9	6.3	6.9	7.6	8.8	10.7	14.5	26.0
30.0	2.7	3.0	3.4	3.9	4.7	5.8	7.6	11.2	22.1
40.0	*	*	*	*	*	*	*	1.8	8.6
80 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	23.4	24.4	25.7	27.4	29.8	33.3	39.3	51.2	86.8
15.0	21.8	22.4	23.1	24.0	25.3	27.3	30.6	31.2	56.9
20.0	14.9	15.3	15.9	16.7	17.8	19.5	22.3	27.8	45.5
25.0	13.7	14.0	14.4	14.9	15.6	16.6	18.3	21.7	32.0
27.3	11.2	11.5	11.9	12.5	13.2	14.4	16.3	20.1	31.4
30.0	8.5	8.8	9.2	9.7	10.4	11.5	13.3	16.9	27.6
40.0	2.7	2.9	3.2	3.5	3.9	4.6	5.7	7.9	14.6

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($I_1 + I_2$)

Зависимость выхода кристаллов формиата калия от содержания дипропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов КНСОО (в %) в зависимости от концентрации дипропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
75 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	*	*	*	*	0.6	1.7	5.5	13.1	36.0
15.0	*	*	*	*	*	*	*	1.8	15.3
76 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	0.8	1.5	2.3	3.4	4.9	7.1	10.9	18.4	41.0
15.0	*	*	*	*	0.5	0.8	3.0	7.4	20.7
20.0	*	*	*	*	*	*	*	*	2.0
77 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	6.2	6.9	7.6	8.7	10.2	12.4	16.1	23.6	45.9
15.0	2.7	3.1	3.5	4.2	5.0	6.3	8.5	12.9	26.0
20.0	*	*	*	*	0.1	0.4	1.2	2.8	7.6
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	0.7
78 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	11.5	12.1	12.9	13.9	15.4	17.6	21.3	28.6	50.6
15.0	8.2	8.5	9.0	9.6	10.4	11.7	13.9	18.2	31.1
20.0	4.7	4.8	5.0	5.2	5.5	6.0	6.8	8.4	13.2
25.0	*	*	*	*	*	*	0.1	1.3	5.2
79 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	16.6	17.2	18.0	19.0	20.5	22.6	26.3	33.5	55.2
15.0	13.4	13.8	14.3	14.9	15.7	17.0	19.1	23.4	36.1
20.0	10.2	10.3	10.5	10.7	11.0	11.5	12.3	13.8	18.5
25.0	4.1	4.2	4.3	4.5	4.8	5.2	5.8	7.1	11.0
30.0	2.3	2.4	2.6	2.9	3.2	3.8	4.7	6.5	11.9
40.0	*	*	*	*	*	*	*	1.8	9.9
80 мас.% водный раствор КНСОО									
10.0	21.6	22.2	22.9	24.0	25.4	27.5	31.1	38.3	59.7
15.0	18.6	19.0	19.4	20.0	20.9	22.1	24.2	28.4	41.0
20.0	15.5	15.6	15.8	16.0	16.3	16.8	17.6	19.1	23.8
25.0	9.8	9.9	10.1	10.2	10.5	10.9	11.5	12.8	16.7
30.0	8.1	8.2	8.4	8.7	9.0	9.6	10.5	12.2	12.6
40.0	1.6	1.7	1.8	2.0	2.2	2.6	3.2	4.4	8.1
50.0	*	*	*	*	*	*	*	*	4.6

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

Таблица 39

Зависимость выхода кристаллов формиата натрия от содержания дипропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaHCOO (в %) в зависимости от концентрации дипропиламина																	
	10	20	30	40	50	53	55	58	60	63	65	68	70	73	75	78	80	84
50 мас.% водный раствор NaHCOO																		
30.0	2.0	2.3	2.6	3.1	3.8	4.1	4.2	4.6	4.8	5.2	5.5	6.1	6.5	7.2	7.8	8.9	9.8	12.3
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.5	1.4	2.1	3.3	4.3	6.1	7.5	11.6
50.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.3	2.0	4.0	9.3
60.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.4	2.5	8.6
51 мас.% водный раствор NaHCOO																		
30.0	5.9	6.1	6.5	7.0	7.6	7.9	8.0	8.4	8.6	9.0	9.3	9.8	10.2	11.0	11.6	12.6	13.5	16.0
40.0	*	*	*	0.7	1.8	2.2	2.5	3.0	3.4	4.0	4.5	5.4	6.1	7.3	8.2	10.0	11.4	15.4
50.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.3	1.1	2.7	3.9	6.2	8.1	13.3
60.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	0.6	2.0	4.6	6.7	12.6

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($I_1 + I_2$)

Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания диизопропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaNO ₃ (в %) в зависимости от концентрации диизопропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
42 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	1.0	2.8	5.0	8.0	12.2	18.4	28.9	49.8	**
5.0	*	*	*	0.9	5.4	12.1	23.3	45.7	**
10.0	*	*	*	*	0.4	7.7	20.0	44.5	**
15.0	*	*	*	*	*	3.3	16.0	41.4	**
20.0	*	*	*	*	*	3.9	17.4	44.2	**
25.0	*	*	*	*	*	*	10.3	34.9	**
27.3	*	*	*	*	*	*	*	10.8	**
28.0	*	*	*	*	*	*	*	4.2	**
30.0	*	*	*	*	*	*	*	*	30.1
35.0	*	*	*	*	*	*	*	*	11.6
43 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	5.0	6.7	8.9	11.8	15.9	22.0	32.2	52.6	**
5.0	*	*	1.9	5.0	9.4	16.0	26.9	48.8	**
10.0	*	*	*	0.2	4.6	11.8	23.8	47.7	**
15.0	*	*	*	*	0.1	7.6	20.0	44.7	**
20.0	*	*	*	*	*	8.2	21.3	47.6	**
25.0	*	*	*	*	*	2.4	14.5	38.5	**
27.3	*	*	*	*	*	*	*	15.3	**
28.0	*	*	*	*	*	*	*	8.8	**
30.0	*	*	*	*	*	*	*	1.1	33.9
35.0	*	*	*	*	*	*	*	*	15.8
44 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	8.8	10.5	12.6	15.5	19.5	25.4	35.4	55.4	**
5.0	1.9	3.6	5.9	9.0	13.3	19.7	30.3	51.7	**
10.0	*	*	0.6	4.0	8.7	15.7	27.4	50.8	**
15.0	*	*	*	0.5	4.4	11.6	23.7	48.0	**
20.0	*	*	*	0.6	4.6	12.3	25.1	50.7	**
25.0	*	*	*	*	0.4	6.7	18.5	42.0	**
27.3	*	*	*	*	*	*	*	19.5	**
28.0	*	*	*	*	*	*	*	13.2	**
30.0	*	*	*	*	*	*	*	5.5	37.6
35.0	*	*	*	*	*	*	*	3.7	19.9
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	0.1
45 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	12.5	14.1	16.2	19.0	22.9	28.7	38.5	58.0	**
5.0	5.8	7.5	9.8	12.7	16.9	23.2	33.6	54.5	**
10.0	*	*	4.7	7.9	12.5	19.4	30.8	53.7	**
15.0	*	*	0.3	3.7	8.4	15.5	27.4	51.1	**
20.0	*	*	*	3.6	8.6	16.1	28.7	53.8	**
25.0	*	*	*	*	3.9	10.8	22.3	45.3	**
27.3	*	*	*	*	*	*	3.5	23.6	**
28.0	*	*	*	*	*	*	0.8	17.5	**

30.0	*	*	*	*	*	*	*	9.7	41.0
35.0	*	*	*	*	*	*	*	9.1	31.2
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	4.3
46 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	16.0	17.5	19.6	22.3	26.1	31.8	41.4	60.5	**
5.0	9.5	11.2	13.4	16.3	20.4	26.6	36.8	57.2	**
10.0	4.3	6.2	8.6	11.8	16.2	22.9	34.1	56.5	**
15.0	*	1.9	4.3	7.7	12.3	19.2	30.8	54.0	**
20.0	*	1.4	4.1	7.6	12.5	19.9	32.1	56.7	**
25.0	*	*	0.2	3.4	7.9	14.7	25.9	48.4	**
27.3	*	*	*	*	*	*	7.7	27.5	**
28.0	*	*	*	*	*	*	3.6	21.5	**
30.0	*	*	*	*	*	*	*	13.7	44.4
35.0	*	*	*	*	*	*	*	5.0	27.6
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	8.5
47 мас.% водный раствор NaNO ₃									
0.0	19.3	20.8	22.8	25.5	29.2	34.8	44.2	62.8	**
5.0	13.1	14.8	16.9	19.8	23.8	29.8	39.8	59.8	**
10.0	8.1	9.9	12.3	15.4	19.8	26.3	37.3	59.2	**
15.0	3.9	5.8	8.2	11.5	16.0	22.8	34.1	56.8	**
20.0	3.4	5.4	8.0	11.4	16.2	23.4	35.4	59.4	**
25.0	*	1.9	4.2	7.4	11.8	18.4	29.4	51.4	**
27.3	*	*	*	*	*	2.1	11.8	31.2	**
28.0	*	*	*	*	*	0.9	7.9	25.4	**
30.0	*	*	*	*	*	*	7.6	17.6	47.6
35.0	*	*	*	*	*	*	1.8	9.1	31.2
40.0	*	*	*	*	*	*	*	0.2	12.6

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания дипропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaNO ₃ (в %) в зависимости от концентрации дипропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
43 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	*	2.7	7.0	12.7	20.6	32.6	52.5	**	**
15.0	*	1.4	3.0	8.8	17.0	29.4	49.9	68.1	**
20.0	*	*	*	*	4.0	12.2	25.9	52.3	**
25.0	*	*	*	*	0.3	7.1	18.5	41.2	**
30.0	*	*	*	*	*	*	5.2	26.0	**
35.0	*	*	*	*	*	*	*	15.5	**
44 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	*	6.7	10.8	16.4	24.2	35.9	55.4	**	**
15.0	*	2.7	7.0	12.8	20.8	32.8	52.9	70.3	**
20.0	*	*	*	2.7	8.1	16.1	29.5	56.2	**
25.0	*	*	*	*	*	2.9	14.5	37.8	**
30.0	*	*	*	*	*	0.8	9.4	29.9	**
35.0	*	*	*	*	*	*	1.0	19.6	**
45 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	7.1	10.1	14.0	19.1	26.2	37.0	54.9	**	**
15.0	2.8	5.4	8.6	12.9	19.0	28.1	43.2	73.5	**
20.0	*	0.2	3.0	6.8	12.0	19.8	32.9	59.1	**
25.0	*	*	*	*	4.5	11.2	22.3	44.5	**
30.0	*	*	*	*	*	3.6	13.5	33.5	**
35.0	*	*	*	*	*	*	5.4	23.6	**
46 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	10.9	13.8	17.5	22.5	29.5	40.0	56.7	**	**
15.0	6.7	9.2	12.3	16.6	22.5	31.4	46.2	75.8	**
20.0	2.1	4.2	7.0	10.6	15.8	23.4	36.2	61.8	**
25.0	*	*	1.1	4.2	8.5	15.0	25.9	47.7	**
30.0	*	*	*	*	1.8	7.7	17.4	37.0	**
35.0	*	*	*	*	*	0.7	9.6	27.4	**
47 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	14.4	17.3	20.9	25.8	32.7	43.0	60.1	**	**
15.0	10.4	12.8	15.9	20.1	25.9	34.6	49.1	78.0	**
20.0	6.0	8.1	10.8	14.3	19.4	29.6	39.4	64.4	**
25.0	1.0	2.8	5.1	8.1	12.4	18.7	29.4	50.7	**
30.0	*	*	*	2.1	5.9	11.6	21.2	40.3	**
35.0	*	*	*	*	0.3	4.9	13.6	31.0	**

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaNO ₃ (в %) в зависимости от концентрации триэтиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
43 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	*	0.5	1.5	4.1	7.7	13.2	22.3	40.5	**
15.0	*	*	*	*	0.8	4.6	13.7	31.9	**
18.3	*	*	*	*	*	3.1	5.8	23.8	**
20.0	*	*	*	*	*	*	3.1	21.8	**
25.0	*	*	*	*	*	*	*	9.0	67.8
44 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	2.1	3.6	5.5	8.0	11.6	16.9	25.8	43.6	**
15.0	*	*	*	0.2	3.4	8.7	17.6	35.4	**
18.3	*	*	*	*	*	1.3	10.0	27.5	**
20.0	*	*	*	*	*	1.8	7.3	25.7	**
25.0	*	*	*	*	*	*	5.7	13.4	70.9
45 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	6.0	7.4	9.3	11.8	15.3	20.5	29.2	46.6	**
15.0	*	0.4	1.4	3.9	7.4	12.6	21.3	38.7	**
18.3	*	*	*	*	0.3	5.5	14.0	31.1	**
20.0	*	*	*	*	*	2.6	11.5	29.4	**
25.0	*	*	*	*	*	*	1.0	17.7	73.8
46 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	9.7	11.1	13.0	15.4	18.8	23.9	32.4	49.4	**
15.0	2.2	3.6	5.4	7.8	11.2	16.3	24.8	41.8	**
18.3	*	*	*	1.1	4.4	9.5	17.8	34.6	**
20.0	*	*	*	*	1.4	6.7	15.4	32.9	**
25.0	*	*	*	*	*	*	3.4	21.7	76.7
47 мас.% водный раствор NaNO ₃									
10.0	13.3	14.7	16.5	18.9	22.2	27.2	35.5	52.2	**
15.0	6.0	7.4	9.2	11.6	14.9	19.9	28.2	44.8	**
18.3	0.3	1.0	2.8	5.1	8.4	13.3	21.5	37.9	**
20.0	*	*	0.3	2.1	5.5	10.7	19.2	36.3	**
25.0	*	*	*	*	*	1.3	7.6	25.6	79.4

* - фигуративная точка находится на поле расслоения (l₁ + l₂)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора (l₁ + S)

Таблица 43

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым NaNO_3 (мас.%) и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе нитрат натрия – вода – триэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым NaNO_3 , мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	NaNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	NaNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
10.0	45.5	53.8	0.7	2.3	6.9	90.8	129.7
18.3	47.1	52.4	0.5	1.7	6.6	91.7	183.4
20.0	47.9	51.6	0.5	1.2	6.3	92.5	185.0
25.0	50.8	48.8	0.4	1.0	5.5	93.5	233.8

Таблица 44

Зависимость выхода кристаллов нитрата калия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов KNO_3 (в %) в зависимости от концентрации триэтиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
20 мас.% водный раствор KNO_3									
20.0	*	*	*	*	*	2.8	9.5	22.9	63.1
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	12.8
21 мас.% водный раствор KNO_3									
20.0	*	*	0.5	2.4	4.9	8.8	15.1	27.9	66.2
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	18.6
22 мас.% водный раствор KNO_3									
20.0	4.0	5.0	6.3	8.1	10.5	14.1	20.2	32.4	68.9
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	23.8

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

Таблица 45

Зависимость выхода кристаллов нитрата цезия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов CsNO_3 (в %) в зависимости от концентрации триэтиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
18 мас.% водный раствор CsNO_3									
20.0	15.1	15.8	16.6	17.7	19.3	21.7	25.7	33.6	57.5
25.0	3.4	4.1	5.0	6.1	7.7	10.0	14.0	21.9	45.7
19 мас.% водный раствор CsNO_3									
20.0	20.6	21.2	22.0	23.1	24.6	26.8	30.6	38.1	60.7
25.0	9.7	10.3	11.1	12.1	13.6	15.9	19.7	27.2	49.7
20 мас.% водный раствор CsNO_3									
20.0	25.5	26.1	26.8	27.8	29.3	31.4	35.0	42.2	63.6
25.0	15.2	15.8	16.6	17.6	19.1	21.2	24.7	31.9	53.2
21 мас.% водный раствор CsNO_3									
20.0	29.9	30.5	31.2	32.2	33.5	35.6	39.0	45.8	66.2
25.0	20.3	20.9	21.6	22.5	23.9	25.9	29.3	36.1	56.5

Таблица 46

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым KNO_3 (мас.%) и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе нитрат калия – вода – триэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым KNO_3 , мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	KNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	KNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
12.7	9.5	65.9	24.6	9.5	65.9	24.6	1.0
15.0	15.1	78.7	6.2	0.3	9.7	90.0	14.5
18.3	19.0	76.9	4.1	0.2	7.2	92.6	22.6
20.0	20.5	75.8	3.7	0.2	6.2	93.6	25.3
25.0	24.9	72.9	2.2	0.1	3.4	96.5	43.9

Таблица 47

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым CsNO_3 (мас.%) и коэффициенты распределения K_p триэтиламина в тройной системе нитрат цезия – вода – триэтиламин

t, °C	Составы жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым CsNO_3 , мас. %						K_p
	водная фаза			органическая фаза			
	CsNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	CsNO_3	H_2O	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
16.3	7.0	62.8	30.2	7.0	62.8	30.2	1.0
17.0	10.9	77.7	11.4	0.7	11.0	88.3	7.7
18.3	12.0	80.5	7.5	0.5	7.5	92.0	12.3
20.0	13.2	80.4	6.4	0.4	6.9	92.7	14.5
25.0	17.0	79.9	3.1	0.3	5.2	94.5	30.5

Таблица 48

Зависимость выхода кристаллов бромида калия из водно-солевого раствора, содержащего 38 мас. % KBr , от содержания пиридина при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов KBr (в %) в зависимости от концентрации пиридина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
55.0	*	*	0.3	**	**	**	**	**	**
70.0	*	*	*	*	10.1	39.5	**	**	**
90.0	*	*	*	*	*	9.4	**	**	**

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Зависимость выхода кристаллов бромида калия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевой раствор при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов КВг (в %) в зависимости от концентрации триэтиламина													
	10	20	30	40	50	60	70	75	80	83	85	88	90	95
38 мас.% водный раствор КВг														
5.0	4.5	6.1	8.3	11.1	15.0	21.0	30.8	38.7	50.6	61.0	70.3	**	**	**
10.0	0.2	1.5	3.3	5.7	9.0	13.9	22.1	28.7	38.6	47.3	55.1	71.6	**	**
15.0	*	*	*	*	2.3	6.7	14.2	20.1	29.2	36.9	44.0	58.8	73.7	**
18.3	*	*	*	*	*	2.5	9.8	15.5	24.2	31.8	36.8	53.1	67.5	**
20.0	*	*	*	*	*	*	6.2	11.2	18.7	25.3	31.1	43.5	56.0	**
25.0	*	*	*	*	*	*	*	*	8.2	13.1	17.4	26.7	36.0	**
30.0	*	*	*	*	*	*	*	*	0.7	5.0	8.7	16.7	24.8	**
35.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.1	7.9	14.6	**
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	4.1	10.5	**
45.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	6.5	46.9
50.0	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1.6	31.4

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Таблица 50

Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания диизопропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaCl (в %) в зависимости от концентрации диизопропиламина									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
25 мас.% водный раствор NaCl										
10.0	8.3	8.9	9.6	10.6	12.0	14.0	17.4	24.2	44.7	
15.0	3.8	4.3	5.0	6.0	7.3	9.4	12.7	19.4	39.6	
20.0	2.3	2.9	3.6	4.6	6.0	8.1	11.6	18.6	39.5	
25.0	0.2	0.5	1.4	2.6	4.2	6.7	10.8	18.9	43.5	
27.3	0.1	0.6	1.5	2.7	4.5	7.0	11.4	19.9	43.6	
30.0	*	*	*	0.1	1.5	3.8	7.8	15.7	39.4	
40.0	*	*	*	*	*	0.1	5.0	14.8	44.4	
26 мас.% водный раствор NaCl										
10.0	13.0	13.6	14.2	15.2	16.5	18.5	21.8	28.3	50.0	
15.0	8.7	9.2	9.9	10.8	12.1	14.1	17.3	23.8	43.2	
20.0	7.3	7.9	8.6	9.6	10.9	12.9	16.3	23.0	43.1	
25.0	5.0	5.6	6.4	7.5	9.0	11.3	15.1	22.7	45.4	
26.0	5.0	5.6	6.5	7.6	9.2	11.6	15.6	22.7	45.4	
27.3	5.0	5.7	6.6	7.8	9.4	11.9	16.1	24.3	49.1	
28.0	5.2	5.8	6.8	8.2	9.7	12.5	16.7	24.8	51.5	
29.0	5.1	5.7	6.7	7.9	9.5	12.0	16.2	23.8	51.0	
30.0	1.6	2.3	3.2	4.4	6.1	8.6	12.9	21.4	46.8	
40.0	*	*	*	0.7	2.6	5.4	10.2	19.6	48.6	

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания дипропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов NaCl (в %) в зависимости от концентрации дипропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
25 мас.% водный раствор NaCl									
10.0	*	*	0.7	2.8	5.6	9.9	17.0	31.2	**
15.0	*	*	*	0.9	3.9	8.4	15.9	31.0	76.1
25.0	*	*	*	0.2	3.1	7.4	14.5	28.8	71.8
30.0	*	*	*	*	1.0	5.5	13.1	28.3	73.7
40.0	*	*	*	*	0.4	3.9	11.2	25.7	69.1
50.0	*	*	*	*	*	3.5	10.7	25.1	68.4
60.0	*	*	*	*	*	1.9	8.8	22.5	63.7
26 мас.% водный раствор NaCl									
10.0	3.3	4.4	5.9	7.8	10.6	14.7	21.5	35.2	**
15.0	1.2	2.4	4.0	6.0	9.0	13.3	20.5	35.0	78.4
25.0	0.8	2.0	3.4	5.4	8.2	12.3	19.2	32.9	74.1
30.0	*	0.4	1.1	3.2	6.1	10.5	17.8	32.3	76.1
40.0	*	*	0.1	2.0	4.8	9.0	16.0	29.9	71.7
50.0	*	*	*	1.6	4.4	8.6	15.5	29.4	71.0
60.0	*	*	*	0.5	3.1	7.1	13.7	26.9	66.5

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Зависимость выхода кристаллов иодида калия от содержания диизопропиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов KI (в %) в зависимости от концентрации диизопропиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
55 мас.% водный раствор KI									
15.0	*	3.3	12.0	**	**	**	**	**	**
25.0	*	*	1.1	9.0	20.0	**	**	**	**
27.3	*	*	*	*	*	1.5	9.2	24.6	**
35.0	*	*	*	*	*	*	1.4	14.0	51.9
37.0	*	*	*	*	*	*	*	7.1	45.0
37.6	*	*	*	*	*	*	*	0.2	35.3
40.0	*	*	*	*	*	*	*	*	34.6
56 мас.% водный раствор KI									
15.0	0.7	7.4	16.0	**	**	**	**	**	**
25.0	*	*	5.3	13.1	23.9	**	**	**	**
27.3	*	*	*	*	1.2	5.7	13.3	28.4	**
35.0	*	*	*	*	*	0.5	5.7	18.1	55.3
37.0	*	*	*	*	*	*	1.0	11.4	48.7
37.6	*	*	*	*	*	*	*	4.4	39.3
40.0	*	*	*	*	*	*	*	3.9	38.6

57 мас.% водный раствор KI									
15.0	4.8	11.3	19.8	**	**	**	**	**	**
25.0	*	3.7	9.4	17.0	27.7	**	**	**	**
27.3	*	*	*	2.4	5.3	9.8	17.2	32.1	**
35.0	*	*	*	*	0.1	3.7	9.8	22.0	58.6
37.0	*	*	*	*	*	*	3.4	15.6	52.2
37.6	*	*	*	*	*	*	*	8.8	43.1
40.0	*	*	*	*	*	*	*	7.9	42.2

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)

Таблица 53

Зависимость выхода кристаллов иодида калия от содержания триэтиламина, введенного в водно-солевые растворы при различных температурах

t, °C	Выход кристаллов KI (в %) в зависимости от концентрации триэтиламина								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
61 мас.% водный раствор KI									
10.0	20.1	26.3	**	**	**	**	**	**	**
18.3	8.8	9.0	9.4	9.8	10.5	11.4	13.0	16.2	25.9
20.0	7.8	8.0	8.3	8.7	9.2	10.0	11.3	13.9	21.7
25.0	6.1	6.3	6.6	7.0	7.5	8.3	9.7	12.4	20.5
40.0	*	*	*	*	*	0.8	2.2	5.1	13.9
62 мас.% водный раствор KI									
10.0	23.6	29.7	**	**	**	**	**	**	**
18.3	12.5	12.8	13.1	13.6	14.2	15.2	16.7	19.9	29.4
20.0	11.6	11.8	12.1	12.5	13.0	13.8	15.0	17.6	25.3
25.0	10.0	10.2	10.5	10.9	11.4	12.2	13.5	16.2	24.1
40.0	2.6	2.8	3.1	3.5	4.1	4.9	6.3	9.2	17.6

* - фигуративная точка находится на поле расслоения ($l_1 + l_2$)

** - фигуративная точка находится на поле насыщенного раствора ($l_1 + S$)