

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Саратов – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: **Черкасов Дмитрий Геннадиевич**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»,
профессор кафедры общей и неорганической химии

Официальные оппоненты: **Тойкка Александр Матвеевич**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет»,
зав. кафедрой химической термодинамики и
кинетики.

Гаркушин Иван Кириллович
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»,
профессор кафедры общей и неорганической химии

Ведущая организация: **ФГБУН «Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН»
(г.Москва)**

Защита диссертации состоится «25» января 2024 г. в 12:00 часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 24.2.392.03 по химическим наукам на базе ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1, Институт химии СГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени В. А. Артисевич Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (410601, Саратов, ул. Университетская, 42) и на сайте https://www.sgu.ru/sites/default/files/dissertation/2023/11/08/dissertaciya_danilina_v.v.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

Т.Ю.Русанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 [1]. 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 удается 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 [2] 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 (NaNO_3 , HCOOK) – H_2O – $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, NaCl (HCOONa , HCOOK) – H_2O – $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, KBr – H_2O – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) соли обладают только высаливающим действием. В тройных системах NaNO_3 – H_2O – $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, KI – H_2O – $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ и KI – H_2O – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 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). Выявленные 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 8 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 11 тройных системах соль – вода – амин, из которых 9 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 11 тройных системах соль – вода – амин в широком интервале температур получен обширный справочный материал. Полученные данные пригодны для разработки технологии извлечения солей из водных растворов методом экстрактивной кристаллизации, уменьшения или увеличения 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 ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского». Результаты диссертационной работы представляют интерес для специалистов, работающих в области физической химии растворов и гетерогенных равновесий, теории фазовых переходов и критических явлений, всаливания, высаливания, 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 178 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 10 таблиц в тексте и 53 таблицы в приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту, сведения по апробации, объему и структуре диссертации.

Первая глава диссертационной работы посвящена критическому обзору литературы и состоит из четырех частей. *В первой части* рассмотрены суть процесса экстрактивной кристаллизации твердых веществ, важнейшие критерии для выбора антирастворителя, а также различные области применения этого процесса. *Во второй части* проанализированы все имеющиеся на данный момент исследования, посвященные экстрактивной кристаллизации солей с использованием аминов в качестве антирастворителей. *В третьей части* приведен обзор по исследованиям растворимости и эффекта высаливания в тройных системах соль – вода – амин. *Четвертая часть* посвящена подбору двойных и тройных систем для экспериментального подтверждения приведенной в работе [3] схемы и решения поставленных задач. Были смоделированы одиннадцать тройных систем соль – вода – амин, включающих в свой состав двойную расслаивающуюся систему с НКТР (вода–диизопропиламин, дипропиламин, триэтиламин) и нераслаивающуюся систему (вода–пиридин).

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. Препараты растворителей и солей тщательно очищали, осушали по известным методикам и идентифицировали по ряду физико-химических свойств. Изучение фазовых равновесий проводили модифицированным визуально-политермическим методом и методом сечений, критических явлений – методом отношения объемов жидких фаз. Составы жидких фаз монотектики определяли графически и методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Идентификацию твердых фаз осуществляли дифференциально-термическим, рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным анализами, размеры частиц находили методами оптической микроскопии и лазерной дифракции. Обработку численных данных, описывающих координаты точек бинодальной кривой в тройных системах соль – два растворителя, 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». Приняты следующие условные обозначения: L – символ жидкого состояния компонента; ℓ – символ жидкой фазы (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная); S – символ твердой фазы (S – индивидуальная соль, S_1 – лед); K – символ критической фазы, t_{KS} – температура образования критической ноды монотектического состояния.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых диаграмм одиннадцати тройных систем. Они позволили 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. Смоделированные для исследования одиннадцать тройных систем с указанием температурных интервалов исследования, НКТР двойной системы вода – амин и найденной температурой образования критической ноды монотектики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исследованные тройные системы соль – вода – амин

№	Тройная система	Интервал исследования, °С	НКТР системы вода-амин, °С	t_{KS} , °С
1	Хлорид натрия – вода – диизопропиламин	10 - 90	27.3	-
2	Хлорид натрия – вода – дипропиламин	10 - 60	-4.7*	-
3	Бромид калия – вода – пиридин	10 - 90	-	50.6
4	Бромид калия – вода – триэтиламин	0 - 60	18.3	1.1
5	Иодид калия – вода – триэтиламин	0 - 60	18.3	1.9
6	Иодид калия – вода – диизопропиламин	0 - 60	27.3	4.8
7	Формиат калия – вода – диизопропиламин	10 - 60	27.3	-
8	Формиат калия – вода – дипропиламин	10 - 60	-4.7*	-
9	Формиат натрия – вода – дипропиламин	30 - 60	-4.7*	-
10	Нитрат натрия – вода – диизопропиламин	25; -17 – 90	27.3	-15.6
11	Нитрат натрия – вода – дипропиламин	-10 - 90	-4.7*	-

* Критическая точка растворимости находится в метастабильной области фазовой диаграммы.

Фазовые равновесия и растворимость были исследованы во всех системах, построены политермы и изотермы фазовых состояний. Установлено, что в смесях компонентов систем, в основном, осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенные и насыщенные растворы, монотектика и расслоение.

Критическая точка на фазовой диаграмме тройной системы является важным элементом, отражает влияние соли на фазовое поведение двойной жидкостной системы с изменением температуры. В изученных системах (табл. 1) определены температура образования критической ноды монотектического состояния (системы № 3-6 и 10, табл. 1) и зависимость состава смеси, отвечающей критической точке равновесия жидкость–жидкость, от температуры (системы № 1, 3-7, 10, 11). В качестве примера на рис. 1 приведены критические кривые для тройных систем № 3, 4, 6. Видно, что они заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики в критической конечной точке KS. В системе с триэтиламином (рис. 1, б) введение бромида калия в критический раствор вода – триэтиламин приводит к значительному понижению НКТР двойной системы. Таким образом, эта соль обладает только высаливающим действием. Введение иодида калия в критический раствор системы вода –

диизопропиламин (рис. 1, в) приводит сначала к повышению критической температуры от 27.3 (НКТР) до 37.6°C, а затем к ее резкому понижению вплоть до температуры образования критической ноды монотектики KS (4.8°C). С повышением температуры и концентрации соли происходит потеря всаливающих свойств иодида калия и переход к высаливанию, что впервые обнаружено для тройных систем соль – два растворителя с входящей двойной жидкостной системой с НКТР.

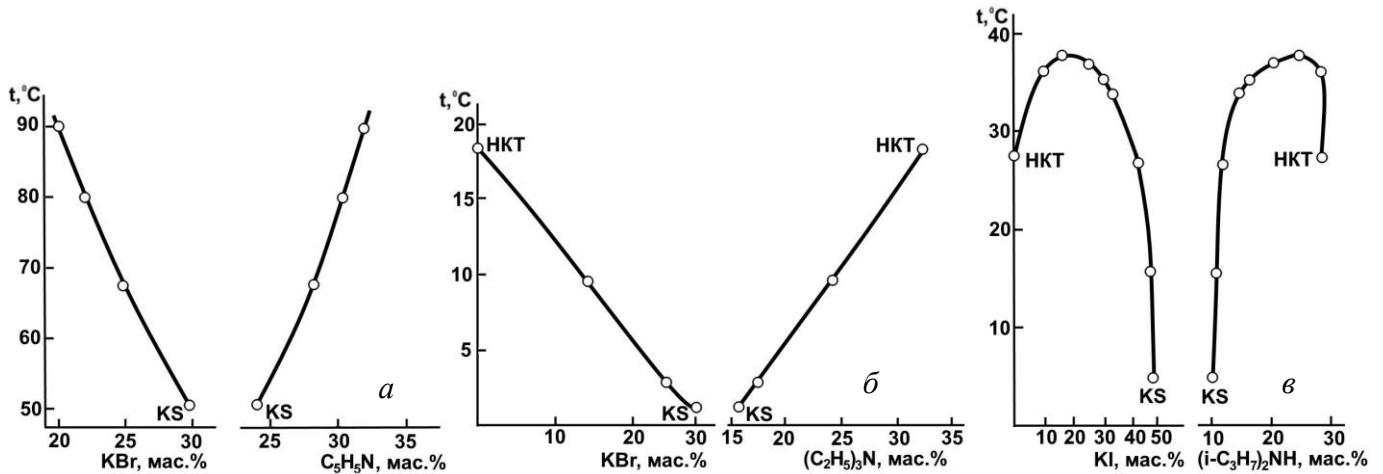


Рисунок 1 – Зависимость составов критических растворов от температуры в системах бромид калия – вода – пиридин (а), бромид калия – вода – триэтиламин (б), иодид калия – вода – диизопропиламин (в).

Полученные политермические данные использовали для построения изотермических фазовых диаграмм. Исходя из особенностей фазового поведения все системы разделили на две группы. В первую группу включили системы 1-4 и 7-10, в которых соль оказывает только высаливающее действие на гомогенные или гетерогенные жидкие смеси. В качестве примера представлены три из этой группы систем.

Бромид калия растворяется в гомогенных смесях воды и пиридина в интервале 10.0 – 50.6°C и изотермическая диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости (рис. 2). При 50.6°C на ней возникает критическая точка К и образуется критическая нода KS монотектического состояния. С повышением температуры (изотерма при 55.0°C), критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S и небольшим полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К.

С дальнейшим повышением температуры усиливается высаливающее действие соли, в результате чего наблюдаются количественные изменения размеров полей фазовых состояний на изотермах при 70.0 и 90.0°C.

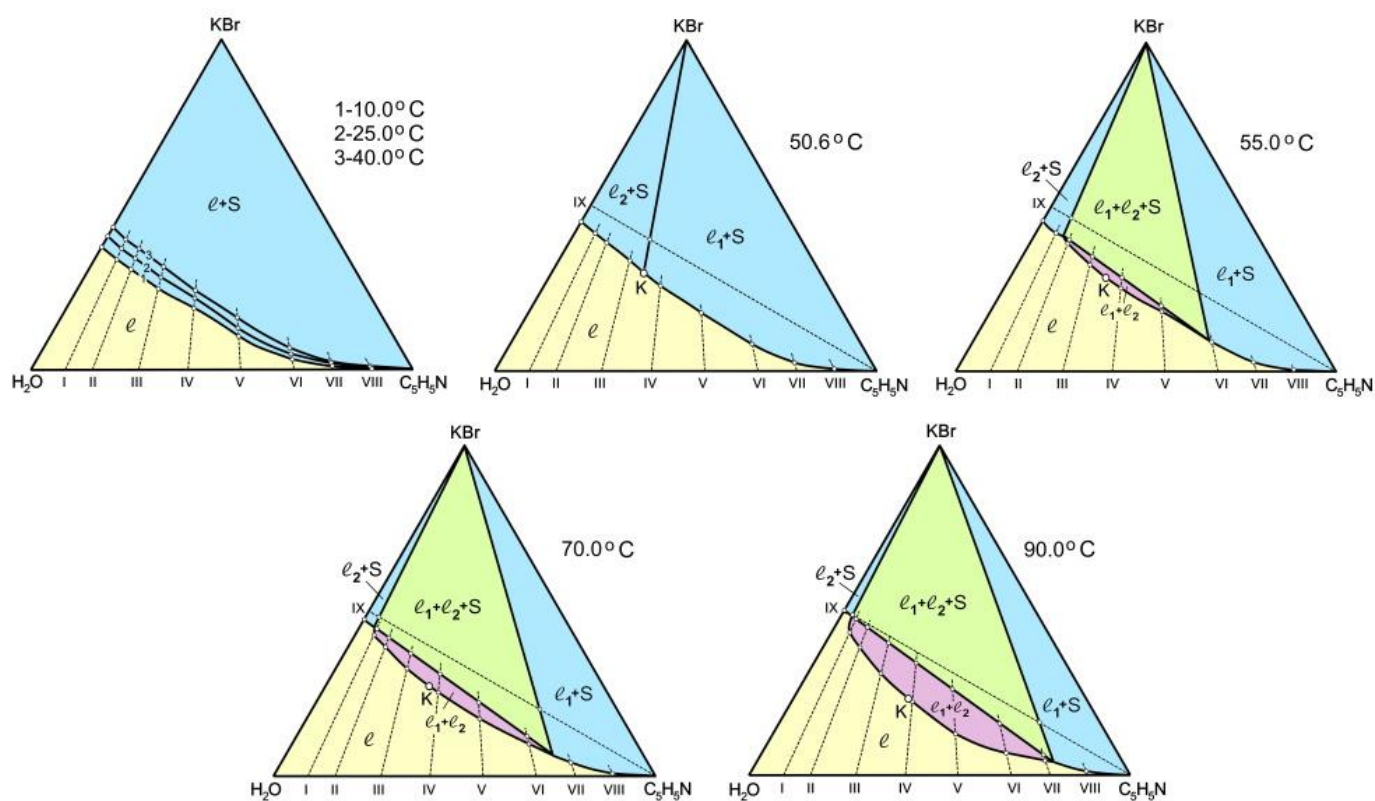


Рисунок 2 – Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) тройной системы бромид калия – вода – пиридин при температурах 10.0, 25.0, 40.0, 50.6, 55.0, 70.0 и 90.0 °С.

Бромид калия расслаивает гомогенные смеси воды и триэтиламина выше 1.1°C (рис. 3). При этой температуре на поле насыщенных растворов возникает критическая нода KS монотектического состояния, т.е. возникает расслаивание. В интервале 1.1 – 18.3°C (например, при 5.0°C) фазовая диаграмма изученной тройной системы характеризуется наличием монотектического треугольника l_1+l_2+S с примыкающим к нему полем расслоения l_1+l_2 . При 18.3°C поле расслоения касается своей критической точкой стороны концентрационного треугольника вода – триэтиламин в точке К, соответствующей критическому составу двойной системы. Выше 18.3°C диаграмма тройной системы отвечает высаливанию гомогенных и гетерогенных смесей воды и триэтиламина. Дальнейшее повышение температуры (изотермы при 25.0 и 60.0°C) приводит лишь к количественным изменениям на диаграммах за счет усиления высаливающего действия соли. Аналогичная топологическая трансформация осуществляется в системах № 1, 7, 10.

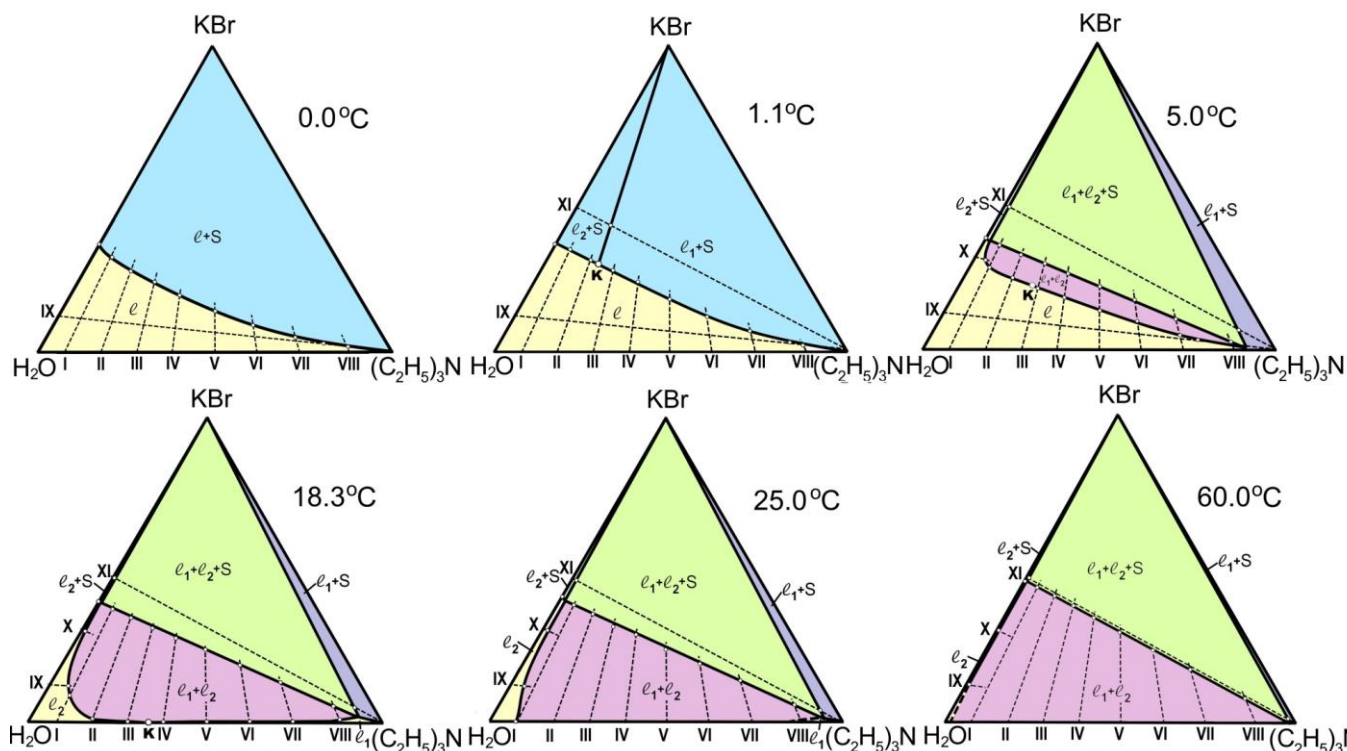


Рисунок 3 – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы бромид калия – вода – триэтиламин при 0.0, 1.1, 5.0, 18.3, 25.0 и 60.0°C.

В тройной системе формиат калия – вода – дипропиламин (рис. 4) в интервале 10.0 – 60.0°C реализуется набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием смесей двойной гетерогенной системы вода – амин. Формиат калия обладает хорошим высаливающим действием на водно-органические смеси, поэтому во всем температурном интервале исследования на изотермических диаграммах с повышением температуры прослеживаются лишь небольшие количественные изменения: площадь монотектического треугольника уменьшается, а поля расслоения увеличивается. Аналогичная топологическая трансформация реализуется в системах № 2 и 9.

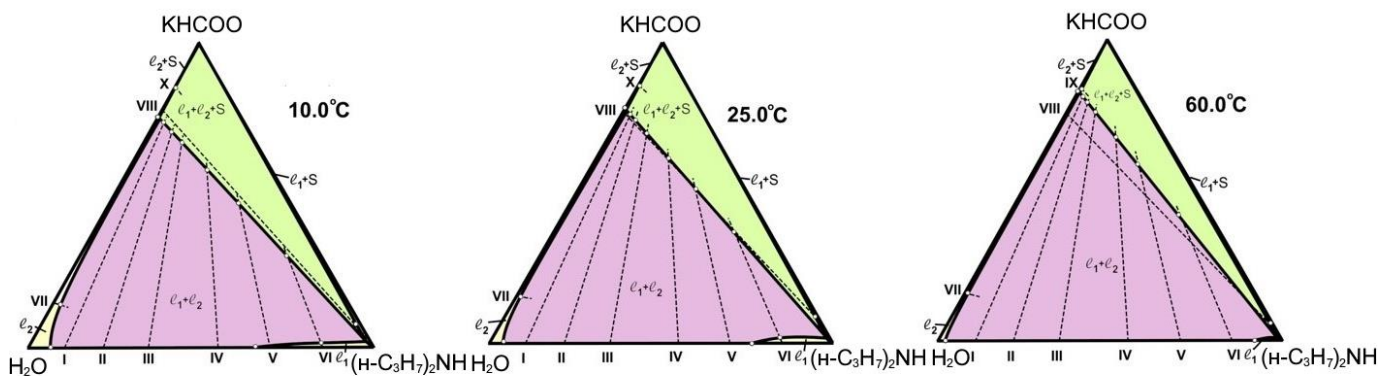


Рисунок 4 – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы формиат калия – вода – дипропиламин при 10.0, 25.0 и 60.0°C.

Выявленные закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм рассмотренных систем подтвердили варианты ранее предложенной Черкасовым и Ильиным [3] общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных

систем соль – два растворителя с высаливанием для случаев, когда входящая двойная жидкостная система характеризуется НКТР или не расслаивается.

Во вторую группу вошли системы № 5, 6 и 11, в которых соль оказывает как всаливающее, так высаливающее действие на гомогенные или гетерогенные жидкие смеси в зависимости от ее концентрации и температуры. Рассмотрим особенности фазового поведения этой группы систем на примере системы иодид калия – вода – диизопропиламин. В этой системе в интервале 0.0–27.3°C реализуется уже рассмотренный набор фазовых состояний, характерный для изотерм тройных систем с высаливанием. На изотерме при 27.3°C на стороне концентрационного треугольника появляется критическая точка K' , отвечающая критическому составу жидкостной системы.

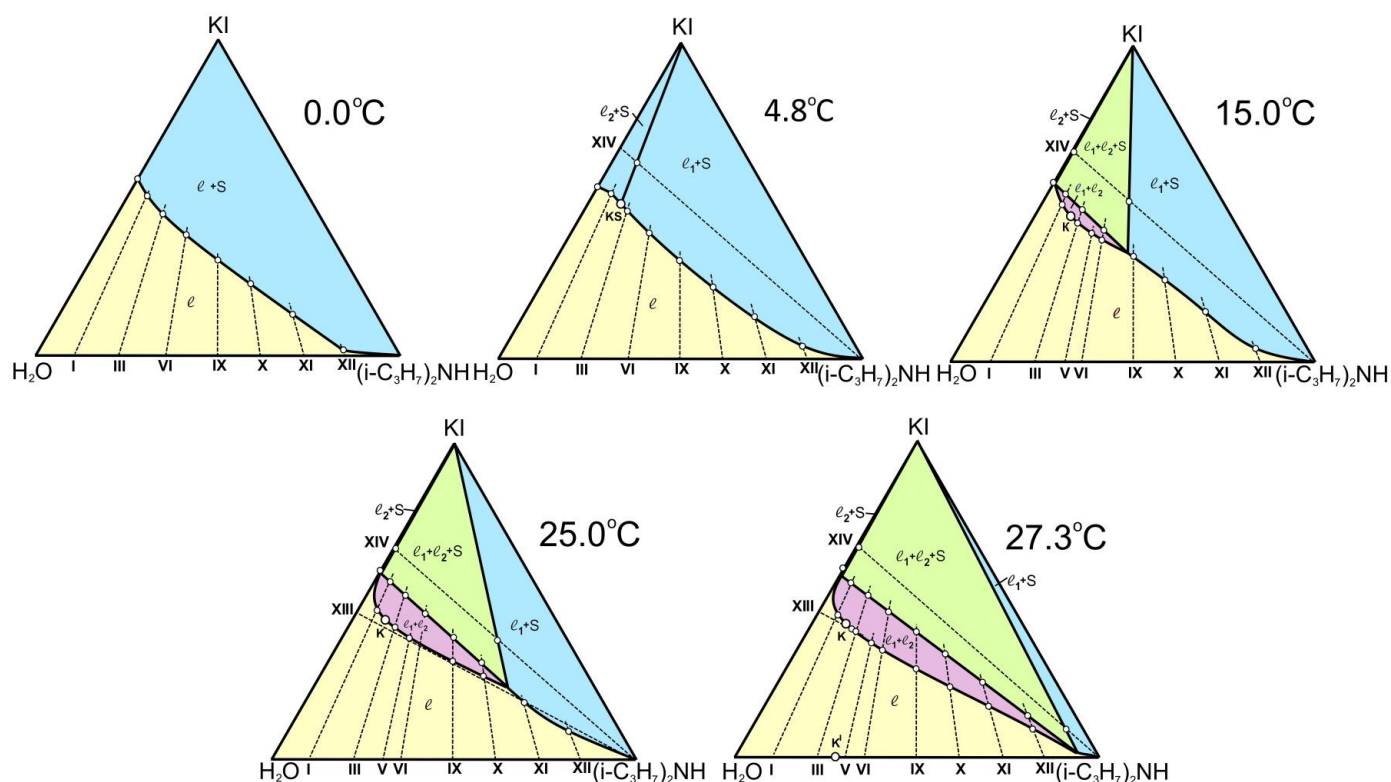


Рисунок 5 – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин при 0.0, 4.8, 15.0, 25.0 и 27.3°C.

В интервале 27.3–37.6°C изотермическая фазовая диаграмма характеризуется наличием двух изолированных полей расслоения (изотермы при 35.0, 37.0, 37.6°C, рис. 6). Наличие поля расслоения $l'_1+l'_2$ с критической точкой K' подтверждает всаливающее действие соли на гетерогенные водно-аминовые смеси под влиянием крупных ионов K^+ и Γ^- . При значительных концентрациях соль оказывает высаливающее действие на водно-аминовые растворы за счет разрушения их структуры, что подтверждается расположением другого поля расслоения l_1+l_2 с критической точкой K . При повышении температуры всаливающий эффект соли ослабевает и на изотерме при 37.6°C наблюдается касание полей расслоения критическими точками. С дальнейшим повышением температуры происходит слияние этих полей, появляется единое поле расслоения (изотермы при 40.0 и 60.0°C).

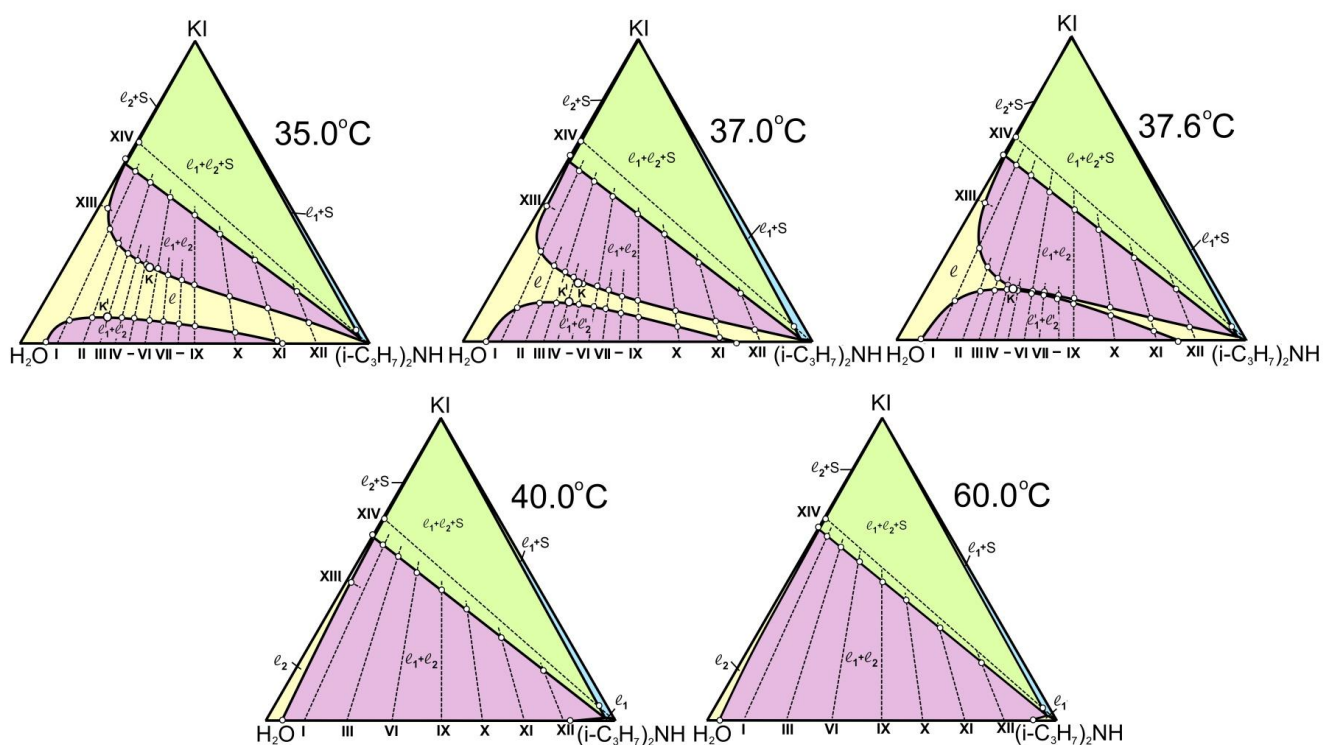


Рисунок 6 – Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы иодид калия – вода – диизопропиламин при 35.0, 37.0, 37.6, 40.0 и 60.0°C.

Аналогичная картина топологической трансформации фазовой диаграммы реализуется в системах № 5 и 11. Всаливающее–высаливающее действие иодида калия и нитрата натрия впервые обнаружено для тройных систем соль – два растворителя с входящей двойной жидкостной системой с НКТР. Выявленные закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм этих систем подтвердили вариант общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием–высаливанием для случая, когда входящая двойная жидкостная система характеризуется НКТР [3].

Для оценки полноты регенерации аминов как антирастворителей из органической фазы и эффекта их высаливания из водных растворов под действием солей графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения K_p аминов при различных температурах для всех изученных систем. Правильность графического определения содержания амина в органической фазе в ряде тройных систем (№ 2, 5, 10) подтверждали методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием; получили хорошее согласование результатов. Во всех изученных системах органическая фаза монотектики значительно обогащена амином, что позволяет успешно концентрировать его из разбавленных водных растворов без применения дистилляции. Во всех системах K_p возрастает при повышении температуры. В случае высокорастворимых солей (системы № 7, 8, 10 и 11) коэффициент распределения при любых температурах принимает значение более 900. В качестве примера на рис. 7 приведены зависимости K_p от температуры для ряда систем соль – вода – диизопропиламин.

Подтверждено, что эффект высаливания аминов из водных растворов усиливается с уменьшением радиуса катиона или аниона соли в ряду однотипных солей. Впервые обнаружено, что указанная закономерность не подтверждается на системах с хлоридом натрия и бромидом калия, видимо, вследствие небольших значений растворимости и температурного коэффициента растворимости в воде и водно-аминовых растворах.

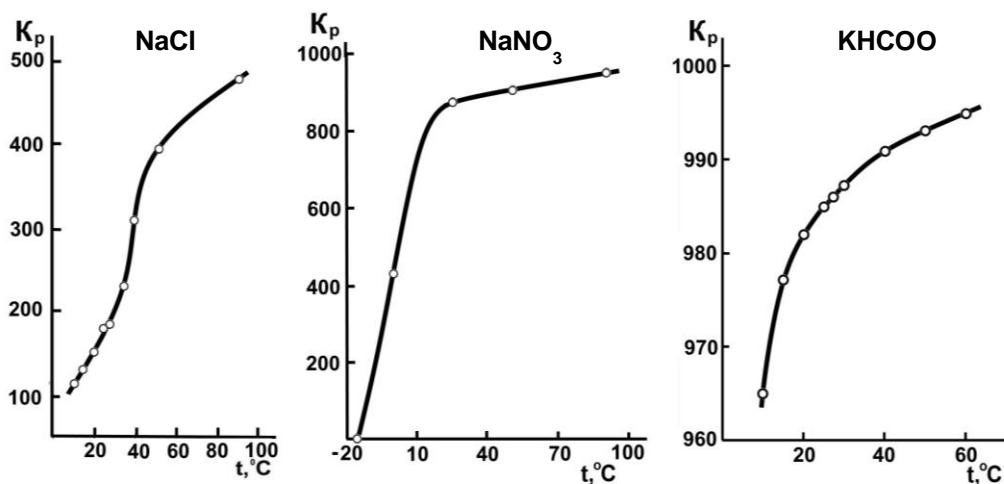


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента распределения диизопропиламина между жидкими фазами монотектики от температуры в тройных системах соль (хлорид натрия, нитрат натрия, формиат калия) – вода – диизопропиламин.

В главе четыре представлены результаты экспериментального исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль–вода–амин, алгоритм этого процесса для выявления оптимальных условий его проведения, а также показана возможность управления размерами кристаллов и степенью очистки соли на примере природного хлорида натрия.

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. Масса соли, выпавшей из раствора состава X (рис. 8), при введении антирастворителя в водно-солевую смесь состава Y, определяли по формуле, представленной справа от рисунка 8.

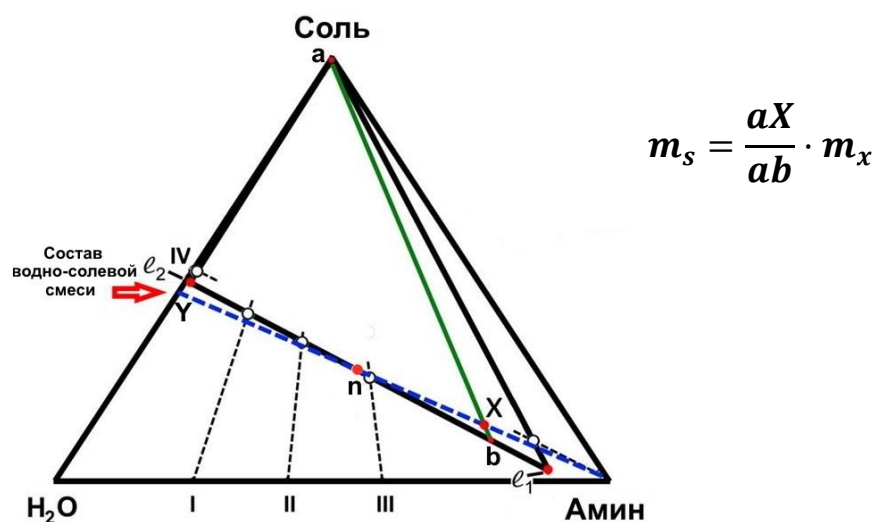


Рисунок 8 – Схема концентрационного треугольника системы соль – вода – амин и формула для расчета массы кристаллов соли, выпавших в осадок из раствора состава X при введении антирастворителя (m_s – масса соли, выпавшей в осадок; m_x – масса трехкомпонентной смеси состава X; ab – отрезок секущей, проходящей через фигуративную точку состава X до пересечения со стороной l_1l_2 монотектического треугольника).

Рабочий документ включает связанные между собой блоки преобразования данных: пересчет в декартову систему координат, построение треугольников состава и монотектического состояния, расчет выхода соли по правилу центра тяжести треугольника. В качестве исходных данных используются: составы жидких фаз монотектики при различных температурах, выбранный состав водно-солевой смеси и концентрация введенного амина. Вначале определяется минимальная концентрация соли в водно-солевой смеси, при которой происходит ее кристаллизация, а также минимальное количество антирастворителя (точка n на отрезке YX , рис. 8), приводящее к выпадению кристаллов из раствора состава Y .

Расчеты проведены для одиннадцати изученных нами и трех ранее исследованных в нашей лаборатории систем нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин. Их результаты отображали в виде массива трехмерных данных. В программе «Wolfram Mathematica» для облегчения анализа и визуализации эти данные представляли трехмерными диаграммами, на которых красным и оранжевым цветом указаны области с лучшими выходами кристаллов соли. Установлено, что во всех тройных системах выход соли возрастает как с увеличением концентрации соли в водно-солевом растворе, так и с увеличением концентрации введенного амина.

Найденные зависимости выхода соли, а также полученные нами данные по составам равновесных жидких фаз монотектики были проанализированы для нахождения оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации с возможностью регенерации антирастворителя. Этот процесс по сравнению с традиционным упариванием растворов рассматривается как менее энергозатратный. Поэтому температуры близкие к стандартным условиям следует считать оптимальными для осаждения кристаллов соли, если ее выход при этом незначительно уменьшается по сравнению с лучшим выходом. Однако, повышение температуры облегчает регенерацию антирастворителя из-за возрастания его содержания в органической фазе монотектического состояния. Таким образом, проанализировав полученные данные, нашли оптимальную температуру, близкую к стандартной, с соблюдением баланса между уменьшением выхода соли и ростом концентрации амина в органической фазе для каждой исследованной тройной системы (таблица 2).

Рассмотрим, как влияют особенности фазового поведения тройных систем на выявление оптимальных условий (температуры и концентрации антирастворителя) для ряда исследованных тройных систем. Особенность систем с формиатом калия (№ 1 и 2 в табл. 2) состоит в таком расположении монотектического треугольника на треугольнике состава, при котором происходит выпадение незначительного количества кристаллов соли в интервале концентраций водного раствора от минимальной до 75 мас.% в обеих системах при введении 90 мас.% амина. Поэтому для расчётов выхода соли использовали насыщенные водно-солевые смеси (75-80 мас.% формиата калия), для которых получили лучшие выходы кристаллов. Для одних и тех же составов водно-солевого раствора при любых температурах интервала исследования и концентрациях введенных аминов больший выход соли наблюдается в системе с диизопропиламином; поэтому для извлечения кристаллов формиата калия он наиболее перспективен (рис. 9). Содержание аминов в органической фазе монотектического состояния при всех температурах интервала исследования относительно велико (более 96 мас.%), что позволяет эффективно регенерировать эти антирастворители. 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 меньше, соответственно, для систем с диизопропиламином и дипропиламином, чем при 10.0°C. Таким образом, для сохранения высокого выхода соли и успешной регенерации антирастворителей кристаллизацию следует проводить при 10.0°C.

Таблица 2

Результаты исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль – 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, %
1	Формиат калия – вода – диизопропиламин	10-60	63	75-80* 80	10.0	90	86.8
2	Формиат калия – вода – дипропиламин	10-60	67	75-80* 80	10.0	90	59.7
3	Формиат натрия – вода – дипропиламин	30-60	47	50, 51* 51	30.0	84	16.0
4	Нитрат натрия – вода – диизопропиламин	-17-90	30	43-47** 47	20.0	80	59.4
5	Нитрат натрия – вода – дипропиламин	0-60	19	43-47** 47	15.0	80	78.0
6	Нитрат натрия – вода – триэтиламин	-17-25	29	43-47** 47	25.0	90	79.4
7	Нитрат калия – вода – триэтиламин	5-25	11	20-22** 22	20.0	90	68.9
8	Нитрат цезия – вода – триэтиламин	5-25	10	18-21** 21	20.0	90	66.2
9	Бромид калия – вода – пиридин	10-90	35	38**	70.0	60	39.5
10	Хлорид натрия – вода – диизопропиламин	10-90	24	25, 26** 26	25.0-30.0	90	45.4-51.5
11	Иодид калия – вода – диизопропиламин	0-60	43	55-57** 57	35.0	90	58.6
12	Хлорид натрия – вода – дипропиламин	10-60	16	25, 26** 26	15.0-30.0	90	76.1-78.4
13	Бромид калия – вода – триэтиламин	0-60	18	38**	15.0	90	73.7
14	Иодид калия – вода – триэтиламин	0-60	49	61, 62* 62	18.3-25.0	90	24.1-29.4

*Насыщенные растворы. **Ненасыщенные растворы.

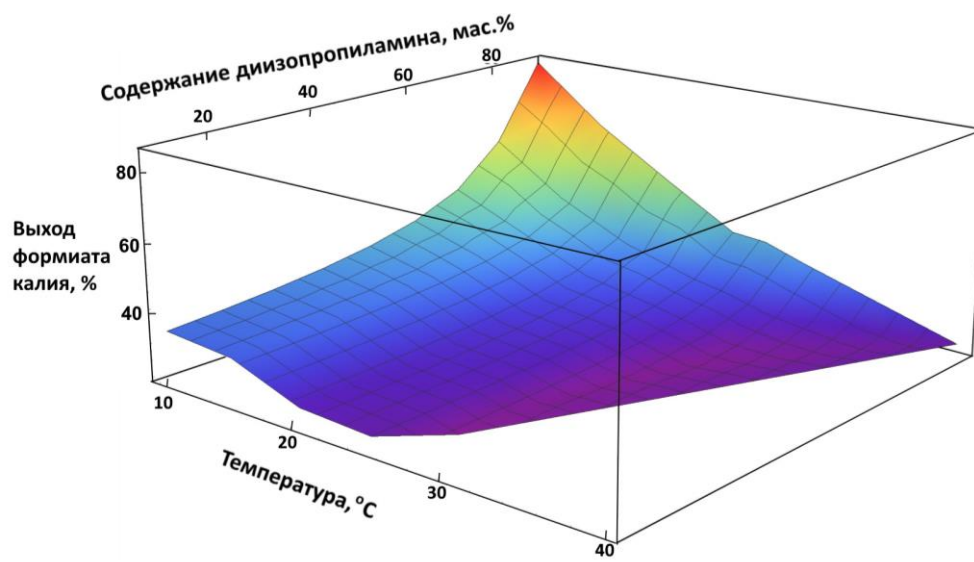


Рисунок 9 – Зависимость выхода кристаллов формиата калия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе формиат калия – вода – диизопропиламин (80 мас. % соли в смеси с водой).

Для выяснения возможности получения безводного формиата натрия в системе № 3 (табл. 2) расчеты проводили при 30.0-60.0°C, т.к. в интервале 15.3-27.9°C он образует дигидрат. Как и в случае систем с формиатом калия, кристаллизация формиата натрия осуществлялась только из насыщенных водно-солевых растворов. Меньшая растворимость и высаливающее действие соли натрия по сравнению с солью калия приводят к оптимальным условиям ее кристаллизации при меньших концентрациях дипропиламина (не выше 84.0 мас.%) и 30.0°C.

Сравнение оптимальных условий кристаллизации нитрата натрия в системах № 4, 5 и 6 показывает, что почти одинаковые высокие выходы соли наблюдаются с дипропиламинем и триэтиламинем. Для получения этой соли более удобна по температуре система № 6 (25.0°C, 90 мас.% амина, рис. 10), в то время как в системе № 5, несмотря на введение меньшего количества амина (80 мас.%), примерно такой же выход кристаллов осуществляется при 15.0°C.

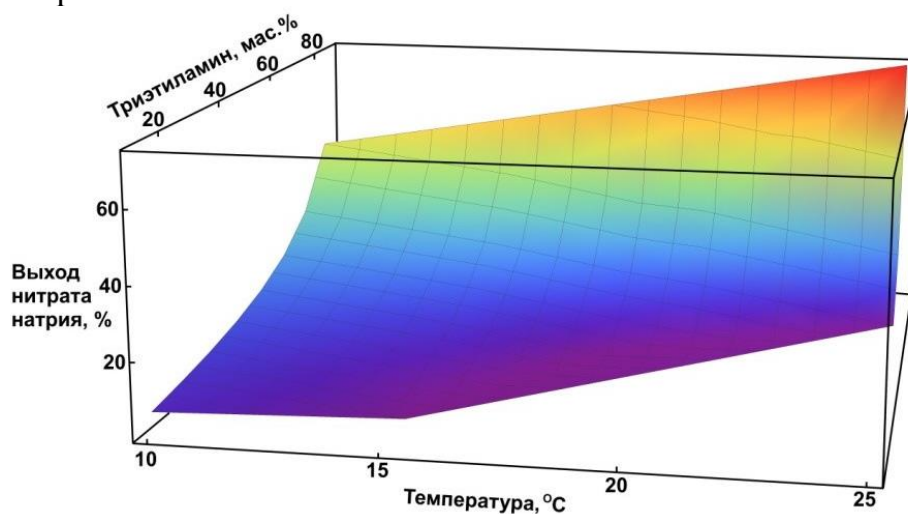


Рисунок 10 – Зависимость выхода кристаллов нитрата натрия от содержания введенного триэтиламина и температуры в тройной системе нитрат натрия – вода – триэтиламин (47 мас. % соли в смеси с водой).

В системе № 10 на 3D-диаграмме обнаружена складка на поверхности выхода соли при температурах, близких к 28°C (рис. 11). Для ее детального анализа были построены зависимости выхода соли от температуры при содержании амина 80 и 90 мас.% (рис. 12). 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. Эти условия можно считать лучшими для кристаллизации хлорида натрия в системе № 10, поскольку содержание амина (91.6-92.6 мас.%) в органической фазе монотектического состояния в оптимальном температурном интервале благоприятно влияет на его регенерацию.

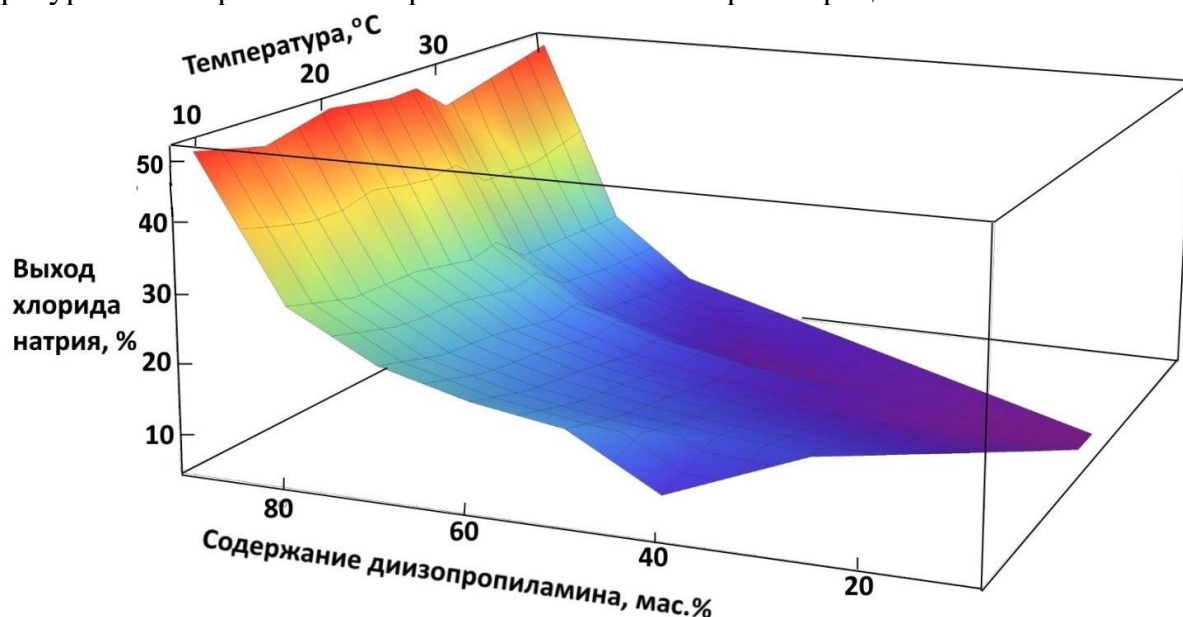


Рисунок 11 – Зависимость выхода кристаллов хлорида натрия от содержания введенного диизопропиламина и температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – диизопропиламин (26 мас. % соли в смеси с водой).

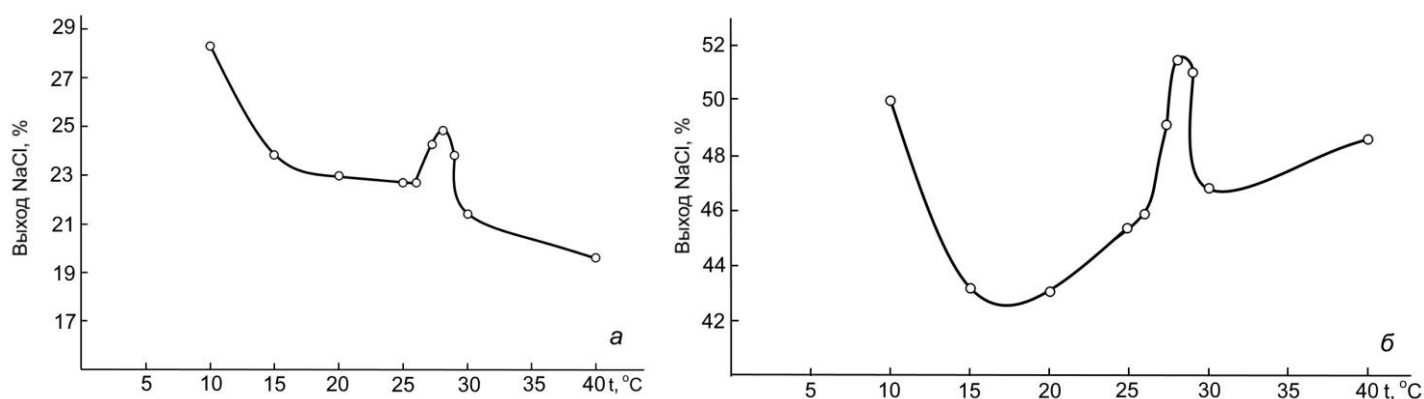


Рисунок 12 – Зависимость выхода хлорида натрия для ненасыщенного раствора, содержащего 26 мас. % соли, от температуры при постоянном содержании 80% (а) и 90% (б) введенного диизопропиламина.

Подобные закономерности прослеживаются и в ряде других систем с галогенидами щелочных металлов (№ 11-14), для которых оптимальные температуры процесса

кристаллизации лежат в интервале 15-35°C. Повышение температуры на 3-5 градусов выше указанных (таблица 2) во всех системах приводит к значительному снижению выхода соли.

Сравнив результаты исследования экстрактивной кристаллизации бромида калия в системах № 9 и 13, подтвердили вывод о том, что алифатические амины показывают хорошие результаты как антирастворители с возможностью их регенерации. Это объясняется более слабым взаимодействиями их молекул с молекулами воды при невысоких температурах. Установлено, что наибольшее 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.

Оценку правильности результатов определения выхода кристаллов соли, полученных графическим методом, осуществляли гравиметрическим анализом. Расхождение между расчетными и экспериментальными результатами не превышало 3%.

Для регенерации аминов и их повторного использования в процессе экстрактивной кристаллизации предложены обезвоживание органической фазы дешевым осушителем (например, CaO, MgSO₄, NaOH) и её фракционная дистилляция. Преимущество второго метода заключается в получении более чистого антирастворителя, однако следует учитывать образование азеотропных смесей аминов с водой. Поэтому более целесообразно проводить осушку с последующей дистилляцией. В нашем исследовании органическую фазу осушали прокаленным MgSO₄ без дистилляции. Регенерированный таким способом дипропиламин имел показатель преломления $n_D^{20}=1.4046$, который практически совпал со справочными данными ($n_D^{20}=1.4050$). Его анализ методом ГХ-МС показал содержание 99.1 мас.% основного вещества.

Для визуальной оценки формы и примерных размеров кристаллов были сделаны микрофотографии природного образца морской соли торговой марки «Bodyart» и полученных из его водного раствора кристаллов в зависимости от концентрации введенного дипропиламина. Подтверждено, что уменьшение среднего размера кристаллов соли происходит при увеличении концентрации введенного амина. Для изучения распределения частиц по размерам и определения среднего размера кристаллов полученных образцов использовали метод лазерной дифракции. Образцы хлорида натрия были выделены из водного раствора морской соли при введении 85 (образец 1) и 90 мас.% (образец 2) дипропиламина. Образец 1 представлял полидисперсную систему, интервал распределения частиц по размерам составлял 1-318 мкм, средний размер частиц – 90 мкм. Образец 2 был монодисперсным. Интервал распределения частиц по размерам составлял 0.5-1.7 мкм, средний размер частиц составлял 0.95 мкм. Таким образом, установлена принципиальная возможность управления размерами кристаллов при изменении концентрации введенного амина. Данные, полученные методами оптической микроскопии и лазерной дифракции, хорошо согласуются.

Для оценки содержания примесей в кристаллах морской соли (образец 1) и кристаллах, полученных из ее водных растворов (образцы 2-6) проводили рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы. Пики дифрактограмм всех образцов соответствуют фазе хлорида натрия. При этом для образца 1 фон значительно зашумлён, для образцов 2-6 такие проявления менее выражены. Для образцов 2-6 по сравнению с исходным (1) отмечаются уменьшенные параметры элементарной ячейки и величин микродеформации. Вероятно, это свидетельствует о большем содержании примесей в исходном образце морской соли. Для определения примесей в образце 1 и полученном из него экстрактивной кристаллизацией образце 4, провели рентгенофлуоресцентный анализ.

Установлено, что в результате процесса произошла очистка природного образца от соединений кальция, стронция, цинка, железа, марганца и брома.

Анализ полученных данных по экстрактивной кристаллизации солей в четырнадцати системах показывает, что оптимальные условия проведения процесса можно найти на основе изучения фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм в некотором интервале температур. Однако этот процесс является трудоемким и длительным. Выявленные нами закономерности экстрактивной кристаллизации позволили оптимизировать этот процесс, значительно сократив объем экспериментальной работы для определения наилучших условий извлечения солей из водных растворов и предложить следующий алгоритм исследования.

1. **Выбор подходящего антирастворителя** определяется рядом условий. Наибольшее значение имеют существенное снижение растворимости соли в водно-солевом растворе при введении антирастворителя и его низкая растворимость в этом растворе. Для большинства солей оптимальным является использование алифатических аминов, однако в ряде случаев можно использовать и соединения других классов (спирты, эфиры, спиртоэфиры и т.д.).

2. **Выбор оптимального температурного интервала исследования.** Установлено, что температурный интервал 10-40°C является оптимальным. Он удобен для технологических процессов, поскольку не требует значительных энергетических затрат на поддержание высоких или низких температур.

3. **Исследование фазовых равновесий.** Необходимо выбрать минимальное число сечений двух типов с оптимальным положением на концентрационном треугольнике для последующего политермического исследования смесей трех компонентов. Положение сечений выбирают так, чтобы они пересекали все три стороны монотектического треугольника. Минимальное число таких сечений равно трем.

4. **Анализ фазовой диаграммы.** На основе политермических данных при нескольких температурах проводят построение треугольника монотектического состояния на изотермических фазовых диаграммах. Затем графически определяют составы равновесных жидких фаз монотектического состояния и рассчитывают коэффициенты распределения.

5. **Определение оптимальных условий извлечения соли из водных растворов.** С использованием разработанного нами рабочего документа программы Mathcad определяют минимальную концентрацию соли в водно-солевом растворе, при которой происходит выпадение кристаллов под действием антирастворителя. Для более высоких концентраций соли проводят расчеты и выявляют зависимости выхода соли от концентрации антирастворителя и температуры с визуализацией и анализом.

6. **Определение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации.** Выбирают температуру, при которой сочетается высокий выход кристаллов соли с приемлемым содержанием антирастворителя в органической фазе монотектического состояния. В этих условиях можно провести эффективную регенерацию антирастворителя для повторной кристаллизации соли.

Предложенный алгоритм апробирован на двух тройных системах формиат натрия – вода – дипропиламин и бромид калия – вода – триэтиламин. Результаты расчетов, полученные на основе ограниченного набора данных и анализа полной диаграммы, хорошо согласуются. Алгоритм позволяет сократить трудоемкий эксперимент, материальные и временные затраты примерно в 6-8 раз, т.е. провести экспрессную оценку эффективности данного антирастворителя для получения конкретной соли без отбора фаз и их химического анализа. Предлагаемая методология экспериментальной работы может быть распространена на любые кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества (в частности, биологически активные).

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.

Цитированная литература

1. Zeng Y., Li Z., Demopoulos G. P. Process for glycine production by antisolvent crystallization using its phase equilibria in the ethylene glycol–NH₄Cl–water system // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. No. 8. P. 2426-2437.
2. Mack C., Hoffmann J., Sefcik J., ter Horst J.H. Phase diagram determination and process development for continuous antisolvent crystallizations // Crystals. 2022. Vol. 12. No. 8: 1102.
3. 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.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. 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. № 4. С. 378–382. (DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414)
2. 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. № 4. С. 401–414. (DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414)
3. **Данилина В.В.**, Чернов Д.И., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – триэтиламин // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21. № 2. С. 159-168. (DOI: 10.18500/1816-9775-2021-21-2-159-168)
4. 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. (DOI: 10.31857/S0044453721080070)
5. 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. (DOI:10.31857/S0044457X21060076)
6. Cherkasov D.G., **Danilina V.V.**, Il'in K.K. 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. (DOI:10.1021/acs.jced.1c00753)
7. **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. (DOI:10.1021/acs.jced.2c00505)

Материалы некоторых конференций

8. **Данилина В.В.**, Черкасов Д.Г. Фазовые равновесия и критические явления жидкость – жидкость в тройной системе нитрат натрия – вода – диизопропиламин // Сб. тр. XI Междунар. Курнаковское совещ. по физико – химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии Воронеж. 2016. С. 99-101.
 9. Cherkasov D.G, Smotrov M.P., **Danilina V.V.** and Il'in K.K. Salting-out effect and critical phenomena in the ternary system potassium bromide + water + pyridine // XXI Int. Conf. on Chem. Thermodynamics in Russia (RCCT 2017). Novosibirsk. 2017. P. 265.
 10. **Данилина В.В.**, Уметчиков В.А., Ильин К.К., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе формиат калия–вода–диизопропиламин // Сб. тр. X Междунар. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»: Кластер конференций. Суздаль. 2018. С. 408-409.
 11. **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 (RCCT 2019). St. Petersburg. 2019. P. 142.
 12. 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 Int. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). Moscow. 2020. P. 54.
 13. Umetchikov V.A., **Danilina V.V.**, Smotrov M.P., Cherkasov D.G. A polythermal study of phase equilibria in the ternary system water – dipropylamine – diisopropylamine in a wide temperature range // XVI Int. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020). Moscow. 2020. P. 212.
 14. **Danilina V.**, Cherkasov D., Il'in K. Polythermal study of phase equilibria and salting out effects in ternary sodium nitrate + water + aliphatic amines systems // 10th Rostocker Int. Conf.: «Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics». 2021. Rostock. Germany. P. 94
 15. Черкасов Д.Г., **Данилина В.В.**, Ильин К.К. Оптимизация метода экстрактивной кристаллизации солей на основе анализа фазовых диаграмм тройных систем соль - вода - амин // Сб. ст. XII Междунар. Курнаковское совещ. по физико – химическому анализу. Санкт-Петербург. 2022. С. 126-127.
 16. **Данилина В.В.**, Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Фазовые равновесия и экстрактивная кристаллизация соли в тройных системах бромид калия - вода - пиридин (триэтиламин) // Сб. ст. XII Междунар. Курнаковское совещ. по физико – химическому анализу. Санкт-Петербург. 2022. С. 52-53.
-

Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору химических наук, профессору кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ – Черкасову Дмитрию Геннадиевичу за помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов, содействие в работе и поддержку; доктору химических наук, профессору кафедры общей и неорганической химии Института химии СГУ – Ильину К.К. за постоянное внимание к работе, полезные дискуссии, советы и замечания на различных стадиях исследования; центру коллективного пользования СГУ, доценту, кандидату химических наук Ушакову А.В. и аспиранту Поповой М.А. за регистрацию и интерпретацию рентгеновских дифрактограмм; профессору, доктору химических наук Бурашниковой М.М. за проведение лазерной дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа; заведующему экологической лабораторией Института химии, кандидату химических наук Юрасову Н.А. и доценту кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебной экспертизы, кандидату химических наук Курскому В.Ф. за проведение анализов жидких фаз.

Подписано к печати 20 ноября 2023 года. Формат 60x48 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии