

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РАСТВОРИМОСТИ И КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ ЦЕЗИЯ–ВОДА–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-1500

© 2025 г. Д. Г. Черкасов^a, *, Я. С. Климова^a, В. В. Данилина^a, К. К. Ильин^a, К. Е. Зубарев^a

^aСаратовский национальный исследовательский государственный университет,
Астраханская ул., 83, Саратов, 410012 Россия

*e-mail: dgcherkasov@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2024 г.

После доработки 10.12.2024 г.

Принята к публикации 11.12.2024 г.

Визуально-политермическим методом в интервале температур 10–110°C изучены фазовые равновесия и растворимость в смесях компонентов по десяти сечениям треугольника составов в тройной системе нитрат цезия–вода–полиэтиленгликоль-1500. Методом отношения объемов жидкых фаз определена температура образования критической ноды монотектического состояния (78.8°C) и зависимость составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры. Изотермические фазовые диаграммы изученной тройной системы построены при 10.0, 25.0, 40.0, 50.0, 78.8, 90.0 и 100.0°C, определена растворимость компонентов. Установлено, что в интервале температур 10.0–40.0°C на изотермических диаграммах существует треугольник эвтонического состояния. Выше температуры начала расслаивания (78.8°C) на изотермах реализуется монотектический треугольник с примыкающими полями насыщенных растворов и расслоения. Коэффициенты распределения полиэтилекгликоля-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния рассчитаны в интервале температур 78.8–100.0°C. Установлено, что выше 90°C нитрат цезия проявляет эффективность в качестве высаливателя полиэтиленгликоля-1500. При всех температурах указанного интервала полиэтиленгликоль-1500 значительно снижает растворимость нитрата цезия в воде.

Ключевые слова: расслаивание, монотектика, эвтоника, фазовая диаграмма, растворимость, визуально-политермический метод, нитрат цезия, полиэтиленгликоль-1500

DOI: 10.31857/S0044457X25040104, **EDN:** НРНСТQ

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) разной молекулярной массы вследствие высокой растворяющей и экстрагирующей способности, доступности и экологической безопасности широко используются в промышленности и лабораторной практике в качестве экстрагентов ионов металлов и различных органических соединений. ПЭГ хорошо растворяются в воде, расслаивание их растворов достигается введением в них солей. Поэтому актуальными являются работы [1–3], в которых исследована растворимость компонентов и рассмотрены условия практического применения тройных систем соль–вода–ПЭГ.

Наименее изучено влияние нитратов металлов на фазовое поведение водных растворов разных ПЭГ [13–23]. В указанных работах исследована растворимость и экстракционные возможности систем на основе ПЭГ, включающих только нитрат натрия. В [13] установлено, что эта

соль не расслаивает водные растворы ПЭГ-400 при 25°C. Равновесие жидкость–жидкость обнаружено при этой температуре в системах нитрат натрия–вода–ПЭГ, включающих ПЭГ с молекулярными массами 2000, 6000 и 10000 [14]. Для смесей компонентов трехкомпонентной системы нитрат натрия–вода–ПЭГ-4000 определены составы жидких фаз, находящихся в равновесии при 25 [15], 15 и 35°C [16]. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с рассчитанными по уравнениям Отмера–Тобиаса и Банкрофта [15] в соответствии с моделями NRTL и UNIQUAC [16] значениями. Эти системы, как сообщают авторы [14–16], предложено использовать для экстракции иода из минерального сырья, содержащего в качестве основного компонента нитрат натрия. Методами турбидиметрии, кондуктометрии и рефрактометрии определены бинодальная кривая и составы равновесных жидких фаз при 20, 40 и 60°C в тройной

системе $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{O--ПЭГ-1500}$ [17]. Смеси компонентов этой системы предложены для экстракционного извлечения некоторых ионов легких редкоземельных металлов (Ce, La, Nd, Pr, Sm) из водных растворов без введения дополнительных комплексообразователей [18] в присутствии нитрата триоктилметиламмония [19]. Использование водного раствора ПЭГ-1500 в присутствии нитрата натрия в качестве “зеленого” растворителя для традиционных экстрагентов показано в работе [20] при извлечении ионов Eu(III), Gd(III) и Tb(III). Переход соединений ванадия(IV) из кислых нитратных растворов в фазу, образуемую ПЭГ-1500, является перспективным для их концентрирования из тяжелой нефти [21, 22]. Совместное извлечение нитратов ряда переходных металлов и Al(III) в органическую фазу ПЭГ-1500 предложено проводить в присутствии NaNO_3 без введения с систему дополнительных реагентов [23].

Особое внимание исследователей привлекают системы, включающие соли цезия и ПЭГ [24–33]. Исследование растворимости в тройных системах соль цезия–вода–ПЭГ позволяет решить задачу выделения из природных и технологических источников солей этого редкого щелочного металла, глобальный дефицит которого сдерживает развитие технологий [24–26]. Влияние хлорида цезия на растворимость в двойных системах вода–ПЭГ-1000 (4000, 6000) изучено при 25 [27], 15 и 35°C [28]. Установлено, что в системе с ПЭГ-1000 при 15 и 25°C эта соль не расслаивает водно-органические растворы. Положение бинодальной кривой на концентрационном треугольнике и составы равновесных жидким фаз определены для систем с ПЭГ-4000 и ПЭГ-6000 при всех исследованных температурах, а для системы с ПЭГ-1000 – при 35°C. Установлено, что возрастание температуры и молярной массы полиэтиленгликоля приводит к увеличению площади поля расслоения. В работе [29] определена растворимость хлорида цезия в зависимости от состава бинарного растворителя вода–ПЭГ-200 при $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Отмечена необычайно высокая растворимость хлорида цезия (~ 1 моль/кг) в чистом ПЭГ-200.

Методом меченых атомов (Cs-137) определена растворимость и найдены термодинамические параметры растворения перхлората цезия в широком интервале концентраций H_2O и ПЭГ-600 в диапазоне 0–40°C [30]. Установлено, что растворимость соли проходит через минимум, совпадающий с максимумом диэлектрической проницаемости бинарного растворителя, при

увеличении концентрации ПЭГ-600 при всех температурах. Показана возможность эффективного координирования катионов щелочных металлов полиэтиленгликолем, как и краун-эфирами. Для смесей компонентов системы $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O--ПЭГ-4000}$ при 25°C фазовая диаграмма представлена в работе [31]. В этом же исследовании авторы выявили влияние температуры (25, 35 и 45°C) и молекулярной массы ПЭГ (1000, 4000 и 10000) на положение бинодальной кривой в системах сульфат цезия–вода–ПЭГ. В работе [32] экспериментально изучено равновесие жидкость–жидкость в трех тройных системах: карбонат цезия–вода–ПЭГ-400 (1000, 4000) при 25°C; систему с ПЭГ-4000 дополнительно исследовали при 35 и 45°C. Для указанных систем при изученных температурах построены бинодальные кривые на концентрационных треугольниках и определены составы равновесных жидким фаз. Авторы работ [31, 32] отмечают перспективность ПЭГ как антирастворителей для выделения солей цезия из водных растворов. В [33] обсуждаются способы переработки отработанного ядерного топлива с целью извлечения радиоактивного изотопа Cs-137 при использовании в качестве растворителя водного раствора полиэтиленгликоля.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий и критических явлений в интервале температур 10–110°C для определения растворимости компонентов и построения фазовых диаграмм неисследованной ранее тройной системы нитрат цезия–вода–полиэтиленгликоль-1500.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Деионизированная вода высокой чистоты (удельное электрическое сопротивление 18 МОм см при 25°C) была получена с использованием системы очистки воды “Спектр Омос” (ООО ТЦ “Спектр”, Россия). Препарат ПЭГ-1500 (ООО “Завод синтетиков”, ТУ 20.16.40-008-71150986-2019) со средним значением молекулярной массы 1550 измельчали в агатовой ступке, дополнительной очистке и сушке не подвергали. Препарат нитрата цезия квалификации “х. ч.” осушали согласно [34] и идентифицировали методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение) проводили на многофункциональном рентгеноовском дифрактометре ДРОН-8Т (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия).

Полнопрофильный анализ нитрата цезия выполняли в предположении возможного присутствия примеси CsCl (пр. гр. $Pm\bar{3}m$, начальные структурные параметры согласно COD ID

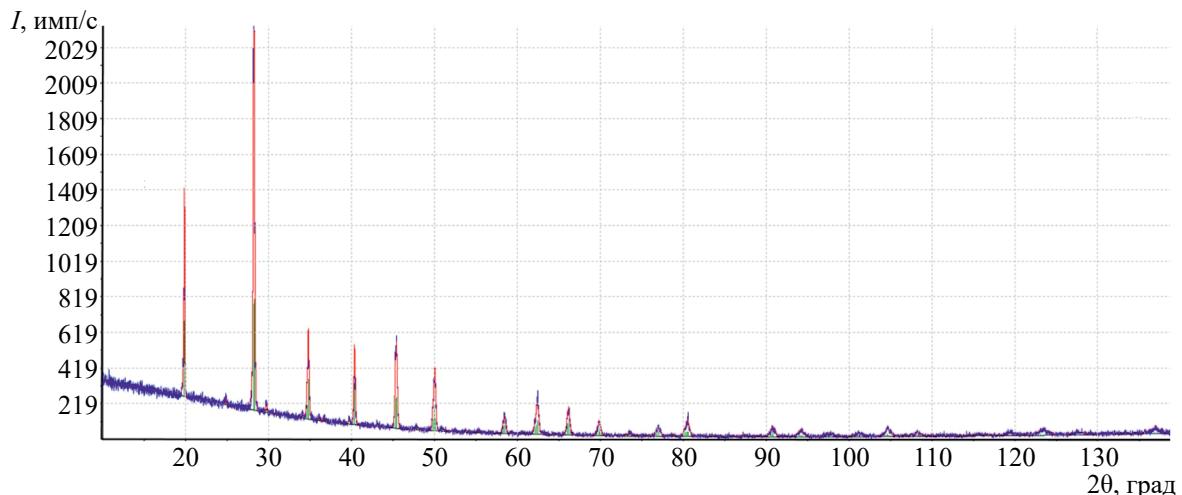


Рис. 1. Результаты полнопрофильного анализа дифрактограммы CsNO_3 (зеленая кривая). Положения пиков по результатам обработки (синяя кривая) и по данным PDF # 01-077-2264 (CsNO_3 , пр. гр. P31, красная кривая).

9008789). При анализе уточняли параметры элементарной ячейки одной или обеих фаз, а также профильные параметры основной фазы (CsNO_3).

Полнопрофильный анализ (рис. 1) показал уточненные параметры элементарной ячейки CsNO_3 : $a = 10.91833 \pm 0.00011 \text{ \AA}$, $c = 7.76054 \pm 0.00015 \text{ \AA}$. Для элементарной ячейки CsCl параметр $a = 4.1503 \pm 0.0045 \text{ \AA}$. Расчетное содержание фаз, мас. %: $\text{CsNO}_3 - 99.92$, $\text{CsCl} - 0.08$. Критерий достоверности: взвешенный профильный $R_{wp} = 9.4\%$, пригодность описания $GOOF = 0.95$.

Кристаллическая структура CsNO_3 описывается пр. гр. P31, примитивной тригональной ячейкой с параметрами $a = 10.91818 \pm 0.00011 \text{ \AA}$, $c = 7.76063 \pm 0.00015 \text{ \AA}$. По результатам полнопрофильного анализа можно полагать, что содержание CsCl в образце не превышает 0.1 мас. %. Подготовленный препарат нитрата цезия хранили над прокаленным хлоридом кальция в эксикаторах без прямого воздействия световых лучей.

Визуально-политермический метод описан в работе [35]. Методология его применения к тройным системам соль—два растворителя подробно изложена в [36]. Растворимость и фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы нитрат цезия—вода—ПЭГ-1500 исследовали этим методом в запаянных термостойких стеклянных ампулах при давлении паров растворителей и воздуха в интервале температур 10–100°C. Запаянные стеклянные ампулы со смесями поочередно помещали в ультратермостат Lauda A-100

(Lauda Dr. R. Wobser GMBH & Co. KG, Германия) с прозрачными стенками (рабочая жидкость — дистиллированная вода, интервал исследования 10–70°C) или термостат NBE Veb Prüfgeräte — Merk Medingen (Дрезден, ГДР) (рабочая жидкость — глицерин, интервал исследования 70–100°C). В термостатах температуру поддерживали с точностью 0.1°C и измеряли электронным термометром ЛТ-300-Н (Термекс, Россия). Нагревание и охлаждение рабочих жидкостей около температуры фазового перехода проводили со скоростью 0.5 град/мин. Каждое значение температуры фазового перехода являлось средним результатом нескольких повторных измерений и характеризовалось погрешностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости двух жидких фаз, определяли методом отношения объемов фаз [37] по методике [36]. Смеси с критическими явлениями исследовали в градуированных ампулах, погрешность измерения высоты жидких критических фаз составляла $\sim 5\%$.

По результатам политермических исследований для каждого сечения концентрационного треугольника были построены политермы фазовых состояний. Они представляют собой зависимости температуры фазового перехода от содержания одного из компонентов в смесях. С помощью политерм графической интерполяции были определены составы смесей, соответствующие точкам фазовых переходов при выбранных нами температурах. Затем при этих температурах были построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы [36]. Относительная

погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов, составляла $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кратко охарактеризуем двухкомпонентные системы, входящие в изученную систему $\text{CsNO}_3\text{--H}_2\text{O--ПЭГ-1500}$.

Система вода–ПЭГ-1500. Количественные данные по растворимости ПЭГ-1500 в воде в литературе отсутствуют. В работе [38] визуально–политермическим методом нами исследована диаграмма растворимости двойной системы вода–ПЭГ-1500 в интервале температур $-20\text{--}50^\circ\text{C}$. В смесях компонентов при -18.5°C возникает эвтектическое состояние. В равновесии с жидкой фазой существуют две твердые фазы: лед и ПЭГ-1500. Содержание ПЭГ-1500 в эвтектической смеси равно 51.5 ± 0.1 мас. %. Температура образования эвтектики подтверждена методом кривых время–температура. Установлено, что ПЭГ-1500 хорошо растворяется в воде и характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости.

Система вода–нитрат цезия. CsNO_3 имеет хорошую растворимость в воде и положительный температурный коэффициент растворимости [39, 40]. В смесях компонентов системы $\text{CsNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ обнаружено эвтектическое равновесие при -1.5°C , твердыми фазами которого являются лед и индивидуальная соль; в исследованном температурном интервале эта соль не образует кристаллогидратов [39].

Система нитрат цезия–ПЭГ-1500. Данные по системе нитрат цезия–ПЭГ-1500 в литературе не обнаружены. На основании проведенных нами исследований установлено, что в широком температурном интервале CsNO_3 практически не растворяется в расплаве ПЭГ-1500.

Приготовленные трехкомпонентные смеси, составы которых изменялись по десяти сечениям концентрационного треугольника, были исследованы для определения температур фазовых переходов в интервале от $10\text{--}110^\circ\text{C}$. Смеси компонентов в сечениях I–VIII имели переменную концентрацию CsNO_3 и фиксированное соотношение масс $\text{H}_2\text{O} : \text{ПЭГ-1500} : 90.00 : 10.00$ (I), $80.00 : 20.00$ (II), $67.00 : 33.00$ (III), $50.00 : 50.00$ (IV), $38.00 : 62.00$ (V), $27.00 : 73.00$ (VI), $16.00 : 84.00$ (VII), $10.00 : 90.00$ (VIII). Вид политерм сечений I–IV аналогичен и типичен для систем с высыпыванием двойной гомогенной жидкостной системы. Рассмотрим его для сечения IV (рис. 2). Плавные линии, пересекающиеся в одной точке, образуют границы полей гомогенного состояния l , поля кристаллизации соли $l + S$, расслоения $l_1 + l_2$ и монотектики $l_1 + l_2 + S$ (l_1 и l_2 – жидкие фазы, органическая и водная соответственно; S – твердая фаза CsNO_3). На политермах сечений V и VI дополнительно появляются кривые, отделяющие поля насыщенных растворов $l + S_1$ и эвтонического состояния $l + S + S_1$, где твердой фазой S_1 являются кристаллы ПЭГ-1500 (на рис. 2 в качестве примера представлена политерма по сечению VI).

По сечению IX смеси компонентов имели постоянное соотношение масс CsNO_3 и H_2O

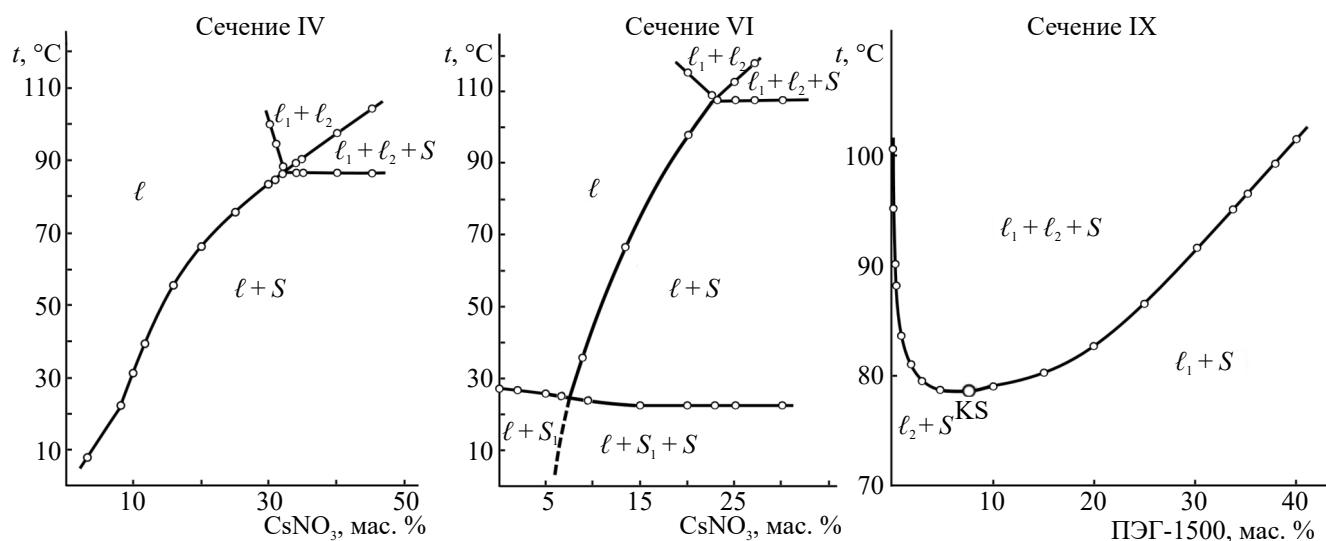


Рис. 2. Политермы фазовых состояний смесей компонентов по сечениям IV, VI и IX треугольника составов системы нитрат цезия–вода–полиэтиленгликоль–1500.

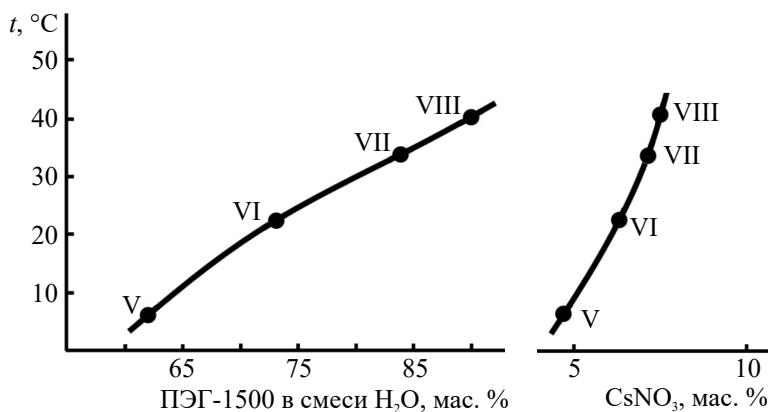


Рис. 3. Зависимости содержания смеси ПЭГ-1500 с водой и нитрата цезия в точке контакта четырех полей фазовых состояний (l , $l + S$, $l + S_1$, $l + S + S_1$) на сечениях V–VIII тройной системы нитрат цезия–вода–ПЭГ-1500 от температуры.

(69.00 : 31.00) и переменную концентрацию ПЭГ-1500. На политерме этого сечения две кривые сходятся в критической точке KS критической ноды монотектического равновесия при 78.8°C (рис. 2). Они отделяют друг от друга поля кристаллизации $l_1 + S$, $l_2 + S$ и монотектики $l_1 + l_2 + S$. В исследованной тройной системе расслаивание происходит только при указанной выше температуре. Значительная асимметрия данной политермы относительно критического состава обусловлена, по-видимому, большой разницей в молекулярных массах растворителей.

Смеси компонентов по сечению X имели постоянное соотношение масс CsNO_3 и ПЭГ-1500 (20.00 : 80.00) и переменное содержание H_2O . Смеси компонентов по этому сечению, а также по сечениям VII и VIII были исследованы в узком температурном интервале для уточнения концентрационных границ полей эвтонического состояния и насыщенных растворов.

На политермах сечений V–VIII обнаружена точка контакта четырех полей фазовых состояний (l , $l + S$, $l + S_1$, $l + S + S_1$). Построены зависимости составов смесей, отвечающих этим точкам, от температуры (рис. 3). Эти данные использовали для определения точки контакта указанных полей на изотермических фазовых диаграммах.

Методом отношения объемов жидких фаз найдены составы смесей, отвечающие критическим точкам растворимости области расслоения при различных температурах. Для изучения влияния температуры на состав критического раствора были проанализированы смеси трех дополнительных сечений, которые отличались переменным содержанием CsNO_3

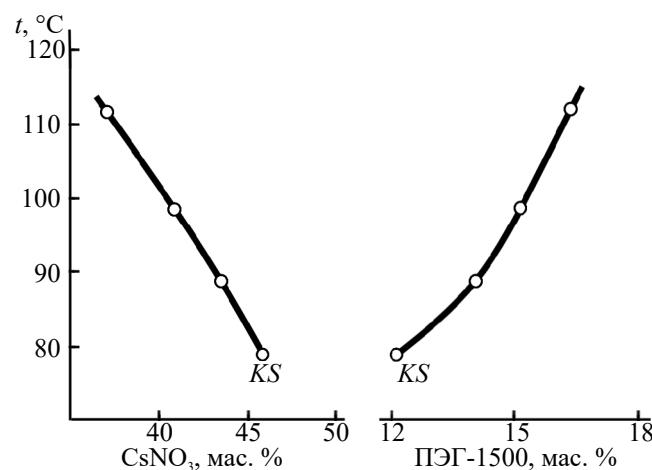


Рис. 4. Зависимости содержания нитрата цезия и ПЭГ-1500 в критических растворах от температуры в тройной системе нитрат цезия–вода–полиэтилен-гликоль-1500.

при фиксированном соотношении масс воды и ПЭГ-1500: 75.00 : 25.00, 74.30 : 25.70 и 74.00 : 26.00. Повышение температуры ведет к снижению содержания CsNO_3 и некоторому возрастанию ПЭГ в критическом растворе (рис. 4). Критические линии начинаются при 78.8°C в точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды монотектики.

Политермические данные по температурам фазовых переходов тройных смесей позволили определить растворимость компонентов в изучаемой системе (табл. 1) и построить изотермические фазовые диаграммы при 10.0, 25.0, 40.0, 50.0, 78.8, 90.0 и 100.0°C (рис. 5, 6). Кроме того, были использованы данные по растворимости в двойных системах нитрат цезия–вода [40] и вода–ПЭГ-1500 [38]. Установлено, что на изотермах

Таблица 1. Растворимость компонентов тройной системы нитрат цезия–вода–ПЭГ-1500

<i>t</i> , °C	Состав насыщенного раствора, мас. %					
	CsNO ₃	H ₂ O	ПЭГ	CsNO ₃	H ₂ O	ПЭГ
10.0	13.0	87.0	0.0	5.5	47.2	47.3
	9.1	81.8	9.1	5.2 ^a	35.8 ^a	59.0 ^a
	7.0	74.4	18.6	0.0	39.6	60.4
	6.6	62.6	30.8			
25.0	22.5	77.5	0.0	8.7	45.6	45.7
	20.4	71.6	8.0	7.1	35.3	57.6
	16.3	67.0	16.7	6.5 ^a	26.8 ^a	66.7 ^a
	12.5	58.6	28.9	0.0	26.0	74.0
40.0	32.1	67.9	0.0	12.2	33.4	54.4
	23.8	68.6	7.6	11.7	23.8	64.5
	21.0	63.2	15.8	8.2 ^a	9.5 ^a	82.3 ^a
	17.8	55.1	27.1	0.0	11.8	88.2
	12.8	43.6	43.6			
50.0	39.2	60.8	0.0	18.2	40.9	40.9
	33.5	59.8	6.7	14.8	32.4	52.8
	28.0	57.6	14.4	11.3	23.9	64.8
	23.1	51.5	25.4	10.3	14.4	75.3
78.8	54.6	45.4	0.0	26.9	36.6	36.6
	52.0	43.2	4.8	21.2	29.9	48.9
	46.8	42.6	10.6	16.7	22.5	60.8
	45.8 ^b	42.0 ^b	12.2 ^b	10.0	14.4	75.6
	40.0	40.2	19.8			
90.0	62.0	38.0	0.0	43.1 ^b	42.6 ^b	14.3 ^b
	48.6	46.3	5.1	38.9	40.9	20.2
	45.2	43.8	11.0	31.7	34.2	34.2
100.0	66.3	33.7	0.0	37.0	42.2	20.8
	46.4	48.2	5.4	30.1	35.0	35.0
	42.7	45.8	11.5	26.5	27.9	45.6
	40.5 ^b	44.1 ^b	15.4 ^b			

^aСостав смеси, отвечающий жидкой фазе эвтонического состояния.

^bСостав смеси, отвечающий критической конечной точке критической ноды монотектического состояния.

^bСостав смеси, отвечающий критической точке равновесия жидкость–жидкость.

фазовой диаграммы системы при 10.0, 25.0 и 40.0°C (рис. 5) существует треугольник эвтонического состояния $I_1 + S + S_1$ с примыкающими к его сторонам полями насыщенных растворов $I + S + I + S_1$. С повышением температуры состав эвтонического раствора I_E изменяется, содержание воды в нем уменьшается, и в интервале 40.0–42.4°C (температура плавления ПЭГ-1500) при вполне определенной температуре оно, по-видимому, станет равным нулю, т.е. эвтоническая точка I_E

сольется с точкой эвтоники двойной системы CsNO₃–ПЭГ-1500. При этом эвтонический треугольник превращается в прямую линию, совпадающую со стороной концентрационного треугольника CsNO₃–ПЭГ-1500.

В интервале температур 42.4–78.8°C в системе осуществляется простая растворимость CsNO₃ в смешанном растворителе H₂O–ПЭГ-1500. Поэтому на изотермической диаграмме тройной системы при 50.0°C имеется плавная линия, разделяющая поля I и $I + S$ (рис. 6). На линии растворимости (изотерма при 78.8°C, рис. 6) возникает критическая точка K . В результате этого на поле $I + S$ появляется критическая нода KS [36]. Указанная температура, как отмечалось ранее, отвечает началу расслаивания смесей тройной системы. Повышение температуры приводит к трансформации этой ноды в треугольник монотектики $I_1 + I_2 + S$. Он контактирует с полями $I_1 + S$ и $I_2 + S$ и небольшим полем расслаивания $I_1 + I_2$ с критической точкой K (изотермическая диаграмма при 90.0°C на рис. 6). Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению высаливающего действия соли. Как следствие, размеры монотектического треугольника и поля расслоения увеличиваются (изотерма при 100.0°C на рис. 6).

Для оценки эффекта высаливания органического компонента системы под действием соли рассчитаны коэффициенты распределения ПЭГ-1500 между равновесными жидкими фазами монотектического состояния. Для этого на изотермических диаграммах при 90.0 и 100.0°C (рис. 6) графически были найдены составы равновесных жидких фаз монотектического состояния. Кроме того, определен состав раствора, отвечающего критической конечной точке критической ноды монотектики (точка K на изотерме при 78.8°C, рис. 6). В табл. 2 представлены эти данные, а также значения коэффициента распределения K_p , рассчитанные для каждой температуры как отношение концентраций ПЭГ-1500 в органической и водной фазах монотектики по формуле:

$$K_p = \frac{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)}{C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)},$$

где $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_1)$ – содержание ПЭГ-1500 в органической фазе (мас. %), $C_{\text{ПЭГ}}(\ell_2)$ – содержание ПЭГ-1500 в водной фазе (мас. %).

С повышением температуры значение K_p увеличивается. Это указывает на усиление высаливающего действия нитрата цезия на водные растворы ПЭГ-1500, связанное, очевидно, с возрастанием концентрации соли в водной фазе.

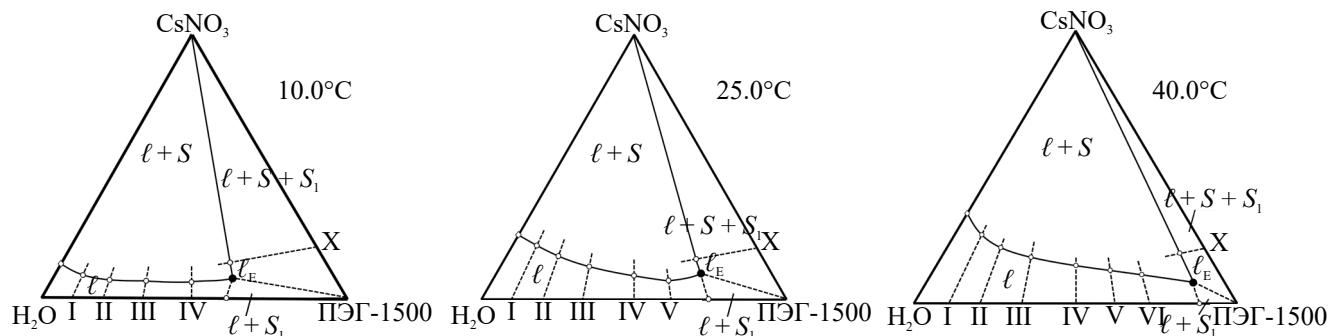


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы нитрат цезия—вода—полиэтиленгликоль-1500 при 10.0, 25.0 и 40.0°C.

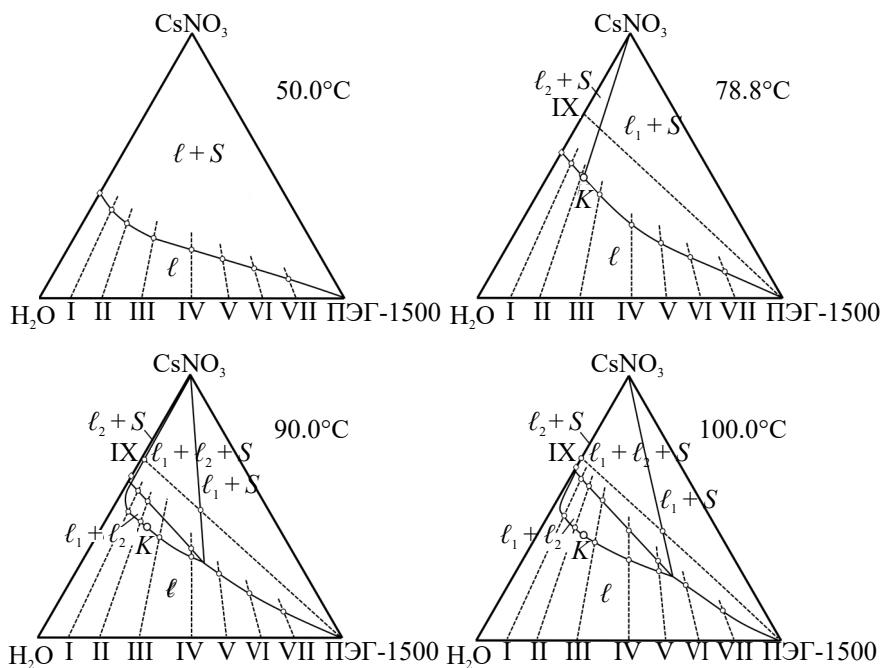


Рис. 6. Изотермы фазовых состояний (мас. %) тройной системы нитрат цезия—вода—полиэтиленгликоль-1500 при 50.0, 78.8, 90.0 и 100.0°C.

Таблица 2. Составы жидких фаз монотектического состояния и коэффициенты распределения ПЭГ-1500 в тройной системе нитрат цезия—вода—ПЭГ-1500

t, °C	Состав жидких фаз, находящихся в равновесии с твердым CsNO ₃ , мас. %						Коэффициент распределения, K _p	
	водная фаза			органическая фаза				
	CsNO ₃	H ₂ O	ПЭГ	CsNO ₃	H ₂ O	ПЭГ		
78.8	45.8	42.0	12.2	45.8	42.0	12.2	1.0	
90.0	60.0	39.8	0.2	28.8	31.3	39.9	199.5	
100.0	64.3	35.6	0.1	24.0	25.1	50.9	509.0	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованная тройная система является первым примером системы с высыпыванием полиэтиленгликолей, в которой удалось установить температуру образования критической ноды монотектического состояния и изучить фазовые

равновесия визуально-политермическим методом. Таким образом, показана возможность применения этого метода для изучения умеренно вязких систем с полиэтиленгликолями и достижения равновесных фазовых состояний в исследованном интервале температур.

Установлено, что нитрат цезия в широком интервале температур (10.0–78.8°C) не расслаивает водные растворы ПЭГ-1500, поэтому смеси компонентов изученной системы не могут быть использованы для экстракционных целей без введения других соединений. Расслаивание появляется только выше 78.8°C. Отметим, что в ранее исследованных нами тройных системах с нитратом цезия, включающих двойные жидкостные гомогенные системы вода–изопропиловый спирт [41] и вода–пиридин [42], температуры начала расслаивания (79.0 и 79.9°C соответственно) имеют поразительно близкие к найденному в данном исследовании значению. Отметим, что концентрация ПЭГ-1500 в водной фазе монотектики резко снижается (до 0.1 мас. %) при повышении температуры до 100.0°C за счет высокой растворимости нитрата цезия и усиливающегося эффекта высаливания. Таким образом, ПЭГ-1500 практически полностью концентрируется в органической фазе.

В свою очередь, введение ПЭГ-1500 в водные растворы нитрата цезия эффективно снижает его растворимость, вызывая кристаллизацию соли (табл. 1). Таким образом, ПЭГ-1500 проявляет эффективность как антирастворитель нитрата цезия, что позволяет извлекать эту соль из водных растворов даже при невысоких температурах без применения упаривания.

Полученные в нашем исследовании результаты могут пополнить базы данных по фазовым равновесиям и растворимости компонентов в тройных системах соль–два растворителя и найти практическое применение в процессах извлечения нитрата цезия из его водных техногенных растворов путем введения полиэтиленгликоля-1500.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования Саратовского государственного университета и доцента А.В. Ушакова (Институт химии СГУ) за регистрацию рентгеновских дифрактограмм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проводилась в рамках программы "Приоритет 2030".

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nemati-Kande E., Azizi Z., Mokarizadeh M.* // Sci Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 1045.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-28046-9>
2. *Mokarizadeh M., Nemati-Kande E.* // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. № 5. P. 1237.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00091>
3. *Oliveira A.C., Sosa F.H.B., Costa M.C. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 476. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.035>
4. *Milevskiy N.A., Boryagina I.V., Karpukhina E.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 2. P. 1021.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00832>
5. *Pirdashti M., Bozorgzadeh A., Ketabi M. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 485. P. 158.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.12.021>
6. *Pirdashti M., Heidari Z., Abbasi F.N. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. № 3. P. 1425.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c01029>
7. *Huang Q., Li M., Wang L. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 150. P. 106221.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106221>
8. *Jimenez Y.P., Galleguillos H.R., Morales J.W. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 286. P. 110922.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110922>
9. *Barani A., Pirdashti M., Heidari Z. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.037>
10. *Maolan Li, Wang L., Zheng H. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 13. P. 2586.
<https://doi.org/10.1134/S0036024419130144>
11. *Shahrokh B., Pirdashti M., Arzideh S.M.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2022. V. 43. № 11. P. 1603.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878036>
12. *Rodrigues Barreto C.L., de Sousa Castro S., Cardozo de Souza Júnior E. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 2. P. 810.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01113>
13. *Sadeghi R., Jahani F.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 17. P. 5234.
<https://doi.org/10.1021/jp300665b>
14. *Graber T.A., Taboada M.E., Asenjo J.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. № 3. P. 765.
<https://doi.org/10.1021/je000372n>
15. *Graber T.A., Taboada M.E., Cartón A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 182.
<https://doi.org/10.1021/je990225t>
16. *Jimenez Y.P., Galleguillos H.R.* // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 11. P. 1573.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.05.007>
17. *Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 3. P. 1250.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01138>
18. *Федорова М.И., Заходяева Ю.А., Зиновьевна И.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 7. С. 1344.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2908-2>
19. *Levina A.V., Fedorov A.Ya., Fedorova M.I.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2022. V. 1212. P. 012023.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1212/1/012023>
20. *Fedorov A., Levina A.V., Fedorova M.I.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2022. V. 1212. P. 012012.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1212/1/012012>

21. *Levina A.V., Fedorova M.I.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2022. V. 1212. P. 012013. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1212/1/012013>
22. *Федорова М.И., Левина А.В., Заходяева Ю.А. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 4. С. 475.
23. *Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar E.S. et al.* // Molecules. 2019. V. 24. № 22. P. 4078. <https://doi.org/10.3390/molecules24224078>
24. *Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 2. С. 224. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
25. *Подвальная Н.В., Захарова Г.С.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 3. С. 300. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601389>
26. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970.
27. *Yu X., Lin W., Li M. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 135. P. 45. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.020>
28. *Lin W., Zheng H., Shuai C. et al.* // J. Solution Chem. 2020. V. 47. P. 1382. <https://doi.org/10.1007/s10953-020-00985-1>
29. *Mcgarvey P.W., Hoffmann M.M.* // Tenside Surf. Det. 2018. V. 55. № 3. P. 203. <https://doi.org/10.3139/113.110555>
30. *Юхно Г.Д., Красноперова А.П.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2074. <https://doi.org/10.1134/s0036024413120273>
31. *Hu M., Zhai Q., Jiang Y. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2004. V. 49. № 5. P. 1440. <https://doi.org/10.1021/je0498558>
32. *Ma B., Hu M., Li S. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. № 3. P. 792. <https://doi.org/10.1021/je049757m>
33. *Chamberlin R.M., Abney K.D.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. V. 240. № 2. P. 547. <https://doi.org/10.1007/bf02349412>
34. *Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 1. С. 146.
35. *Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я.* Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.
36. *Ильин К.К., Черкасов Д.Г.* Топология фазовых диаграмм тройных систем соль–два растворителя с всаливанием–высаливанием. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2020.
37. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция / Пер. с англ. под ред. Кагана С.З. М.: Химия, 1966.
38. *Зубарев К.Е., Климова Я.С., Суворова Н.И. и др.* // XII Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Сб. статей. СПб: Политех-пресс, 2022. 116 с.
39. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972.
40. Справочник по растворимости: Бинарные системы / Под ред. Кафарова В.В. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961, 1962. Т. 1. кн. 1, 2.
41. *Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Синегубова С.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 1032.
42. *Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 375.

POLYTHERMAL STUDY OF PHASE EQUILIBRIA, SOLUBILITY AND CRITICAL PHENOMENA IN THE TERNARY SYSTEM CESIUM NITRATE – WATER – POLYETHYLENE GLYCOL-1500

D. G. Cherkasov^{a,*}, Y. S. Klimova^a, V. V. Danilina^a, K. K. Ilin^a, K. E. Zubarev^a

^aSaratov National Research State University, Saratov, 410012 Russia

*e-mail: dgcherkasov@mail.ru

Phase equilibria and solubility were studied by the visual-polythermal method in mixtures of components along ten sections of the composition triangle in the range of 10–110°C in the ternary system cesium nitrate – water – polyethylene glycol-1500. Using the method of volume ratio of liquid phases, the temperature of formation of the critical node of the monotectic state (78.8°C) and the dependence of the compositions of solutions corresponding to the critical solubility points of the separation region on temperature were found. The solubility of the components was determined and isothermal phase diagrams of the studied ternary system were constructed at 10.0, 25.0, 40.0, 50.0, 78.8, 90.0, and 100.0°C. It has been established that in the range of 10.0–40.0°C on isothermal diagrams there is a triangle of the eutonic state. Above the temperature of the onset of delamination (78.8°C), a monotectic triangle with adjacent fields of saturated solutions and delamination is realized on the isotherms. The distribution coefficient of polyethylene glycol-1500 between the equilibrium liquid phases of the monotectic state in the range of 78.8–100.0°C was calculated. It has been established that cesium nitrate is effective as a salting out agent for polyethylene glycol-1500 at temperatures above 90.0°C. At all temperatures in the study interval, polyethylene glycol-1500 significantly reduces the solubility of cesium nitrate in water.

Keywords: delamination, monotectics, eutonics, phase diagram, solubility, visual-polythermal method, cesium nitrate, polyethyleneglycol-1500