



УДК 544.344.016+536.44:544.344.013-16-14+544.344.3

## Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин



М. А. Межуева, В. В. Данилина, В. Ф. Курский, Д. Г. Черкасов

Межуева Маргарита Алексеевна, магистрант кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, mezhueva.rita@yandex.ru

Данилина Вероника Владимировна, ассистент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, danilinaa-3@mail.ru

Курский Виктор Федорович, кандидат химических наук, доцент кафедры уголовного процесса, криминалистики и судебных экспертиз, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kurskiyvf@rambler.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dgcherkasov@mail.ru

Визуально-политермическим методом в интервале  $-10.0$ – $90.0$  °C изучены фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин, где составляющая двойная жидкостная система характеризуется тенденцией к образованию нижней критической температуры растворения (НКТР). Обнаружено, что введение в систему вода – дипропиламин нитрата натрия приводит к значительному уменьшению взаимной растворимости компонентов. На основе полученных политермических данных построены изотермические фазовые диаграммы изученной тройной системы при  $-10.0$ ,  $-1.5$ ,  $-1.9$ ,  $0.0$ ,  $0.9$ ,  $1.5$ ,  $5.0$ ,  $25.0$ ,  $50.0$  и  $90.0$  °C. Графически определены составы жидких фаз монотектического состояния и рассчитаны коэффициенты распределения дипропиламин между этими фазами при  $10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $25$ ,  $30$ ,  $35$ ,  $40$ ,  $50$ ,  $60$  и  $90$  °C. Найдено, что нитрат натрия является эффективным высаливателем дипропиламина в интервале  $10$ – $90$  °C. Установлено, что эффект высаливания дипропиламина из водных растворов нитратом натрия усиливается с повышением температуры и принимает максимальное значение (961.0) при  $90$  °C. Оценена эффективность применения дипропиламина в экстрактивной кристаллизации нитрата натрия из его ненасыщенных водных растворов, содержащих  $43.0$ ,  $44.0$ ,  $45.0$  и  $46.0$  мас.% соли в интервале  $10$ – $60$  °C. Найдены зависимости выхода твердого нитрата натрия от количества введенного дипропиламина. Установлено, что максимальный выход нитрата натрия (81%) наблюдается для сечения, содержащего  $46$  мас.% соли, при  $90$  мас.% введенного амина и  $35.0$  °C.

**Ключевые слова:** растворимость, экстрактивная кристаллизация, высаливание, фазовые равновесия, равновесие жидкость – жидкость, тройная система, дипропиламин, нитрат натрия.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>

Среди нитратов щелочных металлов наибольшее значение и самую широкую область применения имеет нитрат натрия. Он представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, имеющие плотность  $2.26$  г/см<sup>3</sup>, с температурой плавления  $306.6$  °C [1]. Эта соль является распространенным удобрением для кислых почв, входит в состав взрывчатых веществ разного типа, используется в пиротехнике и для производства ракетного топлива. Кроме того, нитрат натрия находит широкое применение в пищевой и стекольной промышленности, а также в качестве компонента закалочных ванн в металлообрабатывающем производстве.

К современным промышленным способам получения нитрата натрия относятся абсорбция оксидов азота раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , обменное разложение других нитратов, а также катионный обмен. Как и нитраты других щелочных металлов (например,  $\text{KNO}_3$ ),  $\text{NaNO}_3$  в промышленности получают посредством взаимодействия хлорида натрия и азотной кислоты [2]. Нитрат натрия среди прочих нитратов щелочных металлов обладает самым маленьким температурным коэффициентом растворимости, а также очень хорошо растворим в воде, что затрудняет получение данной соли традиционным методом упаривания ее водных растворов.

Одним из перспективных способов получения солей, в частности нитрата натрия, является метод экстрактивной кристаллизации данной соли из водных растворов под действием антирастворителя. Этот способ является экологически более чистым и экономически выгодным по сравнению с другими методами получения высокорастворимых солей. Суть процесса экстрактивной кристаллизации состоит в том, что в водные растворы солей добавляют органический растворитель, который хорошо растворим в воде при относительно низких температурах, в то время как при повышенных температурах его растворимость в воде должна быть минимальной. Введение органического растворителя, с одной стороны, приводит к резкому уменьшению растворимости соли, и



большая ее часть выпадает в осадок, а с другой стороны – наблюдается расслаивание раствора на две жидкие фазы [3].

Большинство исследований, касающихся экстрактивной кристаллизации солей, относится к получению кристаллического хлорида натрия из его водных растворов [3–6]. Предложено этим методом получать некоторые другие соли, в частности формиат и сульфат лития [7], сульфаты калия [8], цезия [9] и магния [10]. Нами найдены всего две работы [11, 12], в которых предложено получать нитраты методом экстрактивной кристаллизации.

В [11] авторы исследовали растворимость, фазовые равновесия и плотность насыщенных растворов нитратов калия и аммония в смесях воды и изопропанола в интервале температур от 25 до 75 °С. Оба нитрата хорошо растворимы в воде, и их растворимость значительно возрастает с повышением температуры. В обоих случаях при кристаллизации образуется безводная соль. Поскольку нитраты калия и аммония практически не растворимы в спиртах, авторы предложили проводить эффективную кристаллизацию этих солей путем добавления изопропилового спирта с контролируемой скоростью в насыщенный водный раствор соли. Установлено, что выход соли возрастает при увеличении количества добавленного спирта и достигает 68%. В [12] предложено получать нитрат цезия из водных растворов путем добавления метилового, этилового, пропилового, изопропилового и трет-бутилового спиртов. Отмечено, что любой из изученных в работе спиртов значительно снижает растворимость нитрата цезия в воде. Авторы указывают на преимущества этой технологии по сравнению с упариванием, поскольку кристаллы получают большей степени чистоты при температуре окружающей среды и с лучшим выходом [12]. В работе [13] изучаются фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – триэтиламин в интервале –17–25 °С. Показано, что эффект высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия усиливается с повышением температуры. Растворимость соли значительно снижается в присутствии амина, однако авторы не дают количественной оценки наблюдаемому эффекту.

Во многих исследованиях, посвященных экстрактивной кристаллизации солей, отмечается преимущество алифатических аминов перед другими антирастворителями, в частности алифатическими спиртами [14]. Причина состоит в очень низкой растворимости аминов в водных

растворах солей, что позволяет легко регенерировать амин и повторно использовать его в технологическом процессе. В [15] показано, что нитрат натрия хорошо высаливает дипропиламин. Представляет интерес выяснение возможности получения нитрата натрия в этой системе в процессе экстрактивной кристаллизации.

Цель нашего исследования – выявление возможности применения нитрата натрия для высаливания дипропиламина из его водных растворов и нахождение оптимальных условий экстрактивной кристаллизации этой соли на основе изучения фазовых равновесий в трехкомпонентной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин в широком интервале температур.

### Материалы и методы

Воду и дипропиламин подготовили к работе и идентифицировали, как описано в [16]. Нитрат натрия квалификации «ч.д.а.» (Реахим, содержание основного вещества 99.8 мас.%) предварительно осушали как описано в [17].

Фазовые равновесия в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин изучали визуально-политермическим методом [18] в стеклянных ампулах при давлении паров в интервале –10–90 °С. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [19]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 и низкотемпературного термостата «Крио-вист-Т-05» с погрешностью 0.1 °С. Температуру измеряли калиброванными десятичными ртутными термометрами с погрешностью 0.1 °С. Равновесие жидкость – жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерения температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализа. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы описана в [20]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была ±0.5–1.0%.



### Результаты и их обсуждение

В ранее не исследованную тройную систему нитрат натрия – вода – дипропиламин входят три двойные системы. Кратко охарактеризуем растворимость и фазовые равновесия в них.

Диаграмма растворимости двойной системы нитрат натрия – вода характеризуется эвтектическим равновесием при  $-17.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , твердыми фазами которого являются лед и индивидуальный нитрат натрия [21, 22]. Значения растворимости этой соли в воде в широком интервале температур приведены в справочнике [23].

Фазовые равновесия в двойной системе вода – дипропиламин изучены рядом авторов [16, 24, 25]. В [24] определили растворимость компонентов в данной двойной системе в интервале  $-4.8\text{--}74.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отмечено, что указанная жидкостная система характеризуется нижней критической температурой растворения (НКТР) при  $-4.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Авторы привели состав смеси, отвечающей критической точке (примерно 34 мас.% дипропиламина), однако не указали метод, с помощью которого он был установлен. В [25] автор исследует взаимную растворимость воды и дипропиламина в интервале от 0 до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что растворимость воды в дипропилаmine и дипропиламина в воде с повышением температуры понижается.

Наиболее подробно фазовая диаграмма двойной системы вода – дипропиламин в интервале  $-25\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$  исследована в [16]. Изучение фазовых состояний выявило, что на диаграмме при  $-1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  поле кристаллизации льда  $\ell_1 + S$  соприкасается с полем расслоения, образуя трехфазное неинвариантное монотектическое состояние ( $\ell_1 + \ell_2 + S$ ), твердая фаза которого представляет собой лед. С повышением температуры взаимная растворимость воды и дипропиламина уменьшается и область расслоения расширяется. Часть бинодальной кривой, отделяющей поле расслоения от поля гомогенно-жидкого состояния, ниже  $-1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответствует метастабильному состоянию и фазовые равновесия наблюдаются в переохлажденных жидких смесях. На этой части бинодальной кривой располагается нижняя критическая точка (НКТ) при температуре  $-4.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  и содержании амина 27.2 мас.%. Таким образом, двойная система вода – дипропиламин не относится к двойным расслаивающимся системам с НКТР, поскольку критическая точка находится в метастабильной области диаграммы, т. е. является неравновесной. Найденная НКТР ( $-4.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) совпала в пределах погрешности с критической температурой в работе [24], однако состав критической смеси сильно отличается.

Данных по растворимости нитрата натрия в дипропилаmine не обнаружено. Мы установили, что эта соль практически не растворима в дипропилаmine, поскольку показатель преломления ее насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя при температурах в интервале  $25.0\text{--}55.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Составы смесей компонентов изменялись по пятнадцати сечениям треугольника состава изучаемой системы. 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 максимальной температуры существования гомогенного жидкого состояния. Сечения XI–XIII характеризовались переменным содержанием амина и постоянным соотношением масс нитрата натрия и воды: 4 : 96 (XI), 10 : 90 (XII), 22 : 78 (XIII). Смеси компонентов по этим сечениям 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 исследованы 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). Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы.

Подробнее рассмотрим политермы сечений, в смесях компонентов которых реализуется наибольшее число фазовых состояний. Установлено, что политермы фазовых состояний по сечениям I, II, VI, VIII качественно аналогичны. В качестве примера на рис. 1 приведена политерма сечения I. Она состоит из пяти кривых, четыре из которых сходятся в одной точке и отделяют друг от друга шесть полей фазовых состояний: поле гомогенно-жидкого состояния  $\ell$ , два поля расслоения  $\ell_1 + \ell_2$  и  $\ell_1' + \ell_2'$  ( $\ell_1$  – органическая фаза,  $\ell_2$  – водная фаза), монотектики с солью  $\ell_1 + \ell_2 + S$  ( $S$  –  $\text{NaNO}_3$ ), монотектики со льдом  $\ell_1 + \ell_2 + S_1$  ( $S_1$  – лед) и поле насыщенных в отношении льда растворов  $\ell + S_1$ .

Интересно отметить, что линия, разделяющая поле гомогенно-жидкого состояния  $\ell$  и расслоения  $\ell_1 + \ell_2$ , проходит через максимум. Это указывает, что введение нитрата натрия вначале приводит к увеличению растворимости

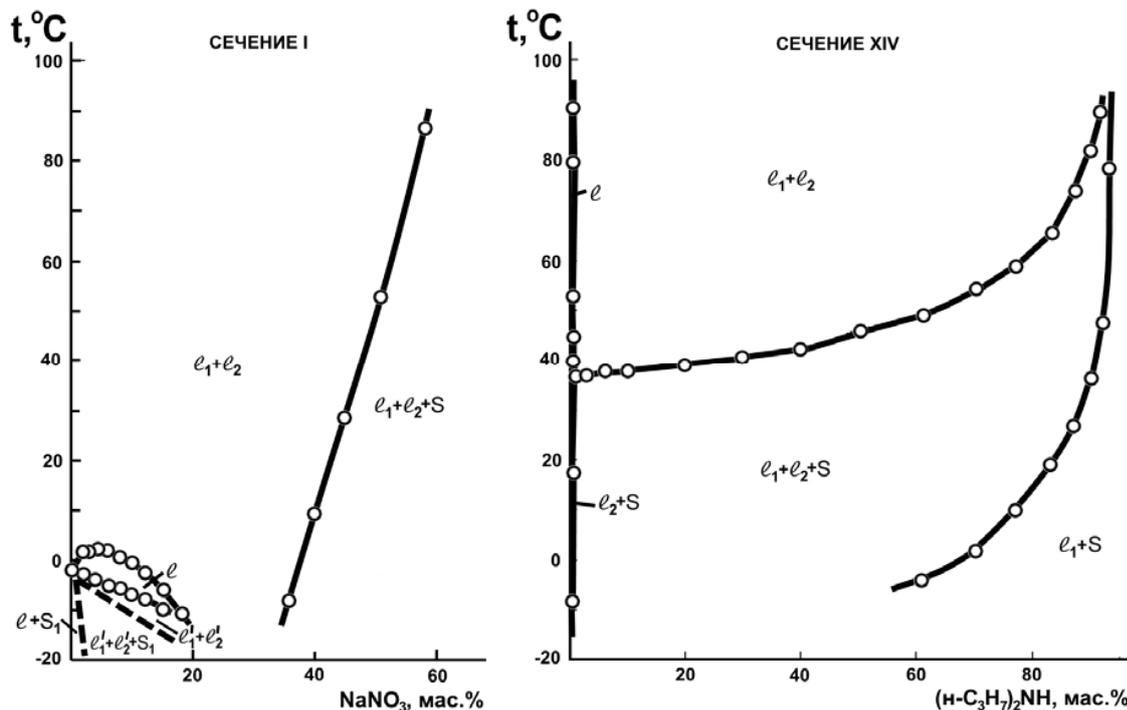


Рис. 1. Политермы фазовых состояний тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин по сечениям I и XIV треугольника состава

Fig. 1. Polytherms of the phase states of the sodium nitrate – water – dipropylamine system on sections I and XIV of the composition triangle

двух жидких фаз, то есть соль оказывает всаливающее действие до концентрации примерно 5 мас.%, в то время как с дальнейшим увеличением ее содержания в растворе наблюдается снижение взаимной растворимости двух жидких фаз, то есть эффект высаливания. Граница, отделяющая поля  $l+S_1$  и  $l_1+l_2+S_1$ , обозначена пунктиром, поскольку она определена с большой погрешностью вследствие сложности визуальных исследований при низких температурах.

Политерма фазовых состояний по сечению XIV (см. рис. 1) 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  $l$ . Кривая, отделяющая поля насыщенных растворов и монотектики, состоит из двух ветвей, которые могли бы пересечься в критической точке критической ноды монотектического состояния. Однако качественные исследования фазовых состояний в смесях компонентов этого сечения показали возникновение ниже  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  четырехфазного состояния  $l_1+l_2+S+S_1$ , критическая нода монотектического состояния не реализуется.

На политермах сечений I–VIII тщательно определяли состав смеси, отвечающей макси-

мальной температуре существования гомогенного жидкого состояния. На основе полученных данных была построена зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I–VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в изучаемой тройной системе (рис. 2). Установлено, что данная кривая характеризуется экстремумом, приходящим на сечение III (23.5 мас.% дипропиламина) с содержанием нитрата натрия 3.99 мас.% при температуре  $0.9\text{ }^\circ\text{C}$ . Смесь указанного состава характеризовалась равенством объемов 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.

На основе полученных политермических данных графически определена растворимость компонентов в изучаемой тройной системе при  $90.0, 50.0, 25.0, 5.0, 1.5, 0.9, 0.0, -1.5, -1.9$  и  $-10.0\text{ }^\circ\text{C}$  (табл. 1). На рис. 3–6 представлены изотермические фазовые состояния изучаемой системы при указанных температурах. При построении изотерм были использованы литературные данные по растворимости нитрата натрия в воде [23] и дипропиламина в воде [16].

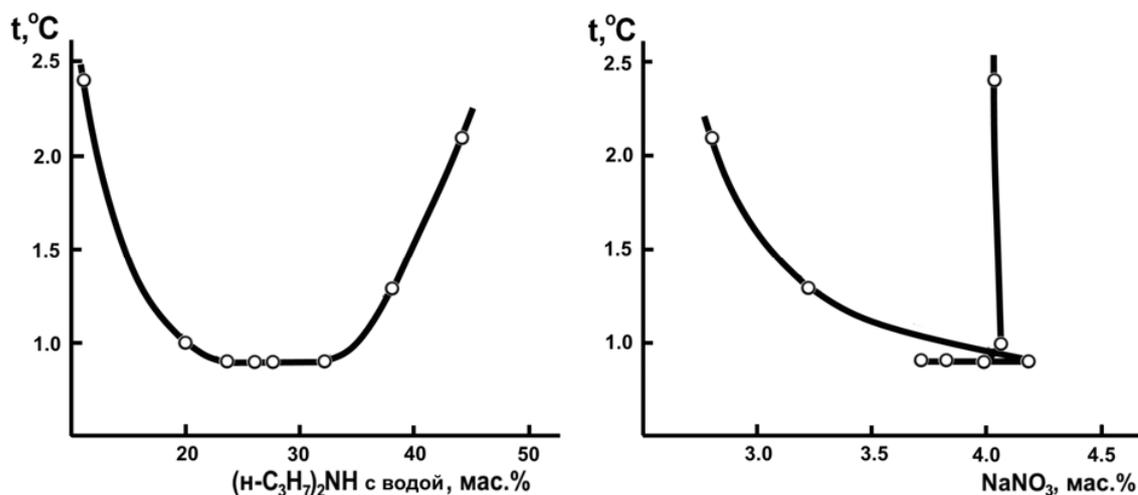


Рис. 2. Зависимость максимальных температур существования гомогенного жидкого состояния по сечениям I–VIII от содержания дипропиламина в смеси с водой и нитрата натрия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин

Fig. 2. Dependence of the maximum temperatures of the existence of a homogeneous liquid state on sections I–VIII on the content of dipropylamine in a mixture with water and content of sodium nitrate in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine

Таблица 1 / Table 1

**Растворимость компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин**  
**Solubility of the components in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt.%					
	NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH
-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
	0.4	19.9	79.7			
-5.0	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
0.6	19.9	79.5				
-1.9	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
7.1	63.2	29.7	0.0	53.0	47.0	



Окончание таблицы 1 / End of table 1

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt.%					
	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$
0.0	42.2	57.8	0.0	0.9	19.8	79.3
	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	47.0	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	10.0	89.5	0.5
	49.8	49.7	0.5	0.0	98.6	1.4
	22.0	77.8	0.2	0.0	6.2	93.8

В интервале температур от 90.0 до 5.0 °C фазовая диаграмма системы (например, при 90.0, 50.0, 25.0, 5.0 °C, рис. 3) отвечает высаливанию двойной жидкостной гетерогенной системы вода – дипропиламин. В указанном интервале

температур на всех изотермах присутствует большой 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  $l_2+S$ .

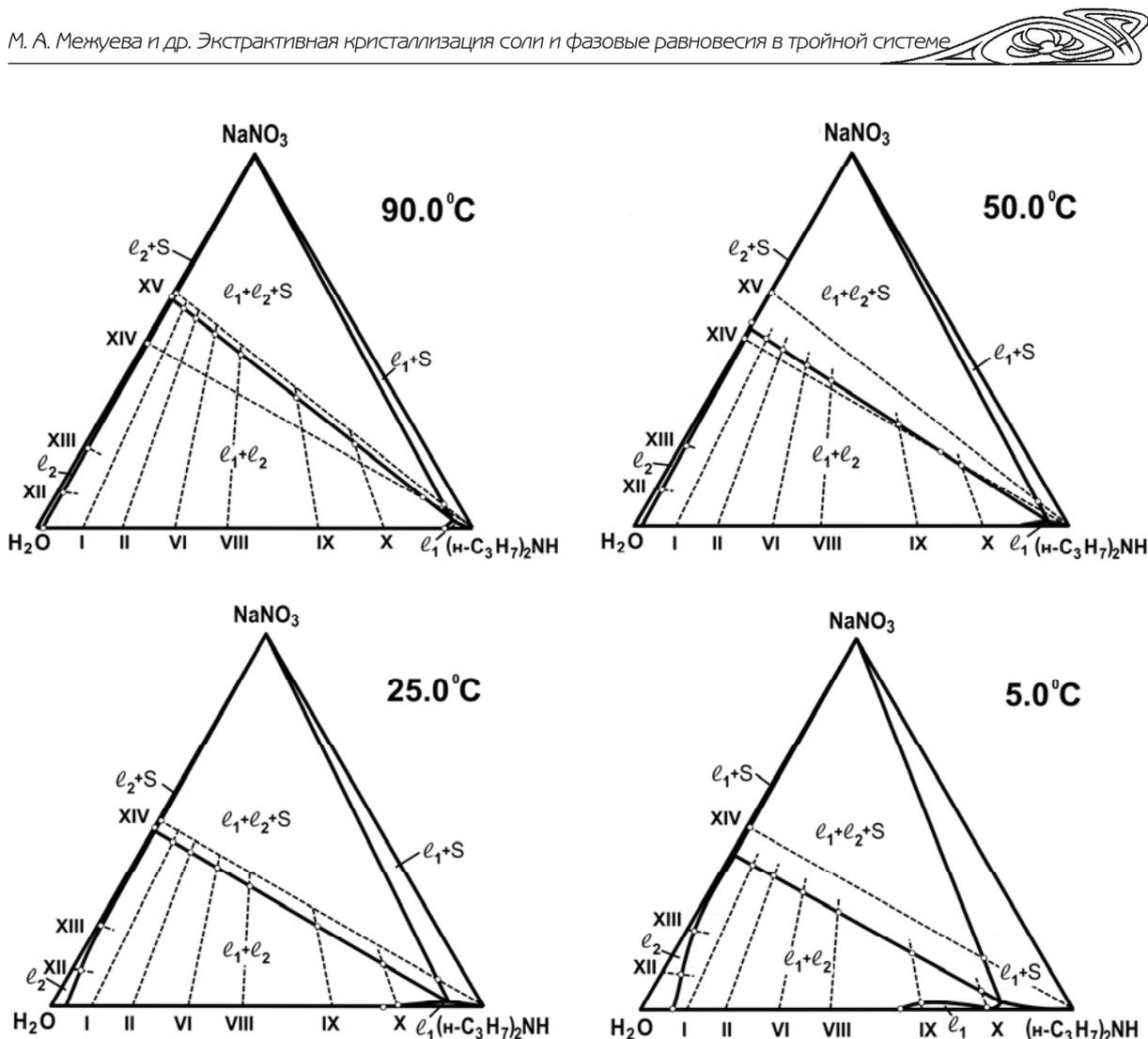


Рис. 3. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 90,0, 50,0, 25,0 и 5,0 °С

Fig. 3. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 90,0, 50,0, 25,0 and 5,0 °С

С понижением температуры как на водной, так и на органической ветви бинадальной кривой появляется ярко выраженный экстремум (например, на изотерме 1.5 °С, рис. 4). Такой вид фазовой диаграммы 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. Например, введение небольших концентраций нитрата натрия в гетерогенные смеси сечения VIII приводит к их гомогенизации, в то время как дальнейшее его добавление приводит к расслаиванию. Таким образом, впервые установлено, что нитрат натрия при относительно невысоких концентрациях и относительно низких температурах способен оказывать всаливающее действие на гетерогенные водно-органические растворы. С дальнейшим понижением температуры происходит усиление эффекта всаливания соли, что

приводит при 0.9° С (см. рис. 4) к появлению на фазовой диаграмме двух изолированных полей расслоения  $l_1+l_2$  и  $l_1'+l_2'$ , контактирующих по критической точке К.

При более низких температурах (например, изотерма при 0 °С, рис. 5) поля расслоения уже не соприкасаются. При температуре -1.9 °С (см. рис. 5) в двойной системе вода – дипропиламин реализуется монотектическое равновесие  $l_1+l_2+S_1$ , твердой фазой которого является лед ( $S_1$ ). На диаграмме тройной системы при этой же температуре возникает второе монотектическое равновесие на стороне треугольника состава вода – дипропиламин, существует поле кристаллизации льда  $l_2+S_1$ , а область двух жидких фаз  $l_1'+l_2'$  вырождается в линию. С дальнейшим понижением температуры монотектика со льдом трансформируется в треугольник монотектического состояния. Например, на изотермах при -5.0 и -10.0 °С (рис. 6) на треугольнике состава

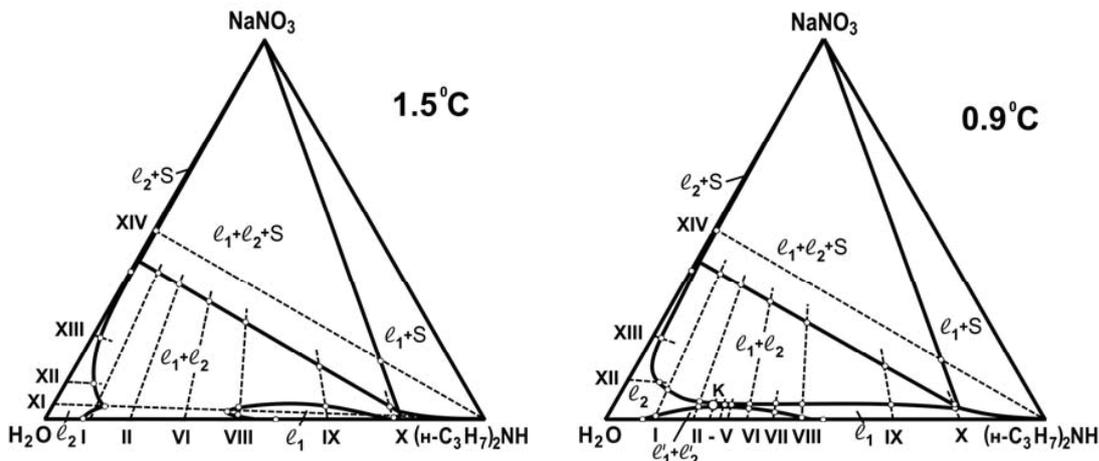


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 1.5 и 0.9 °С

Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 1.5 and 0.9 °C

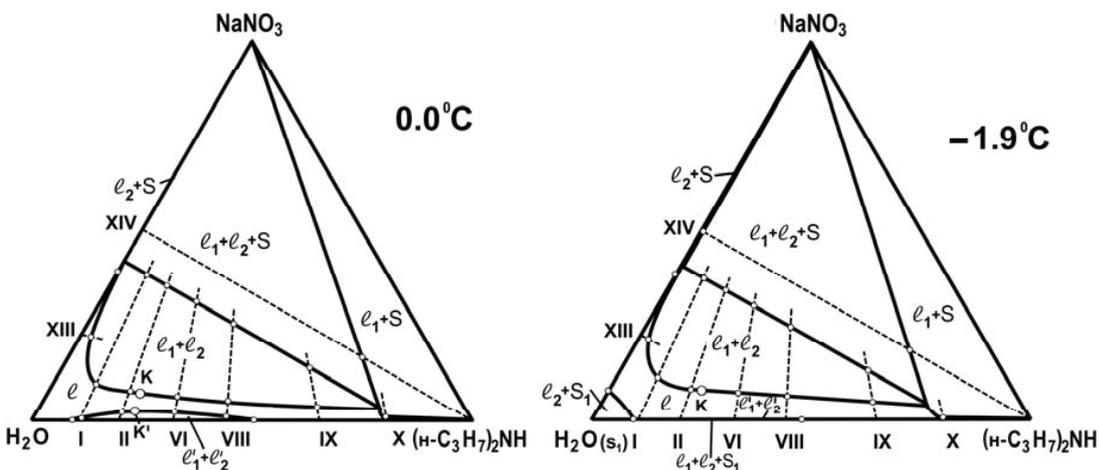


Рис. 5. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при 0.0 и -1.5 °С

Fig. 5. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at 0.0 and -1.5 °C

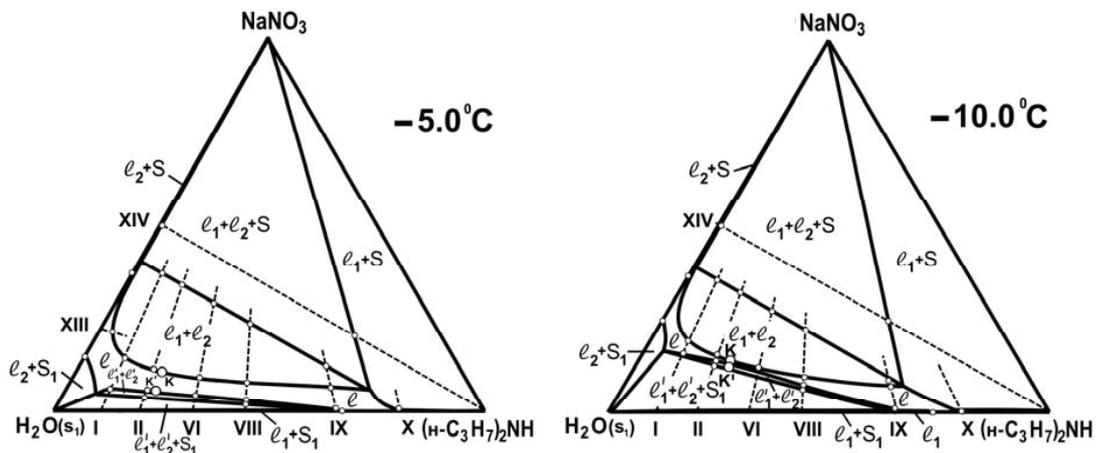


Рис. 6. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин при -1.9 и -10.0 °С

Fig. 6. Isotherms of the phase states (wt.%) of the sodium nitrate – water – dipropylamine system at -1.9 and -10.0 °C



будет существовать второй треугольник монотектического состояния  $l_1^1+l_2^1+S_1$  с примыкающим к нему полем расслоения  $l_1^1+l_2^1$  и полями насыщенных в отношении льда растворов  $l_1^1+S$  и  $l_2^1+S$ .

Для количественной оценки эффекта высаливания дипропиламина из его водных растворов нитратом натрия на основе полученных политермических данных нами построены треугольники монотектического состояния при десяти температурах (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 90 °С, рисунки не приводятся) и графически определе-

ны составы равновесных жидких фаз монотектического состояния (табл. 2). Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения  $K_p$ , характеризующий распределение органического растворителя между жидкими фазами монотектического равновесия при разных температурах. При каждой температуре коэффициент распределения рассчитывали как отношение концентраций дипропиламина в органической и водной фазах монотектики (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Состав жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым  $\text{NaNO}_3$  (мас.%) и коэффициенты распределения  $K_p$  дипропиламина в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин**  
**Composition of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid  $\text{NaNO}_3$  (wt.%), and the coefficients  $K_p$  of the distribution of dipropylamine in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Водная фаза / Water phase			Органическая фаза / Organic phase			$K_p$
	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	
10.0	43.7	56.1	0.2	2.0	13.1	84.9	424.5
15.0	44.7	55.1	0.2	1.8	11.0	87.2	436.0
20.0	45.8	54.0	0.2	1.5	9.2	89.3	446.5
25.0	47.0	52.8	0.2	1.3	7.6	91.1	455.5
30.0	48.3	51.6	0.1	1.0	6.4	92.6	926.0
35.0	49.5	50.4	0.1	0.8	5.5	93.7	937.0
40.0	50.7	49.2	0.1	0.5	4.7	94.8	948.0
50.0	53.3	46.6	0.1	0.3	4.3	95.4	954.0
60.0	55.2	44.7	0.1	0.2	4.0	95.8	958.0
90.0	61.5	38.4	0.1	0.1	3.8	96.1	961.0

Анализ этих данных (см. табл. 2) показывает, что при указанных температурах органическая фаза значительно обогащена амином, в то время как в водной фазе его содержание незначительно.

Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры представлена на рис. 7. Возрастание коэффициента распределения с повышением температуры связано с разрушением гидратов амина и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического равновесия. Особенно резкий рост величины  $K_p$  (см. табл. 2, рис. 7) наблюдается в интервале между 25.0 и 30.0 °С. Высокие значения коэффициента распределения дипропиламина (более 900) выше 30 °С свидетельствуют, что нитрат натрия является весьма эффективным высаливателем данного амина, концентрация которого в водной фазе при этих условиях очень мала.

Для оценки эффективности применения дипропиламина в экстрактивной кристаллиза-

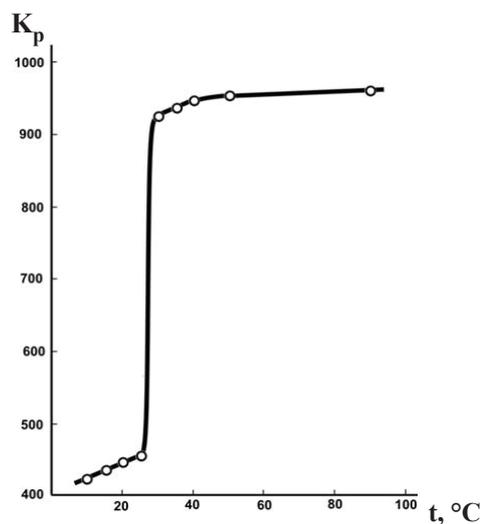


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения  $K_p$  дипропиламина между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры  
 Fig. 7. Temperature dependence of the distribution coefficient  $K_d$  of dipropylamine between equilibrium liquid monotectic phases



ции в изученной системе проведен расчет массы твердой фазы нитрата натрия, находящегося в равновесии с двумя жидкими фазами с использованием правила центра тяжести треугольника. Для расчета массы выпавшей в осадок соли под действием дипропиламина нами были выбраны ненасыщенные водно-солевые растворы, содержащие 43, 44, 45 и 46 мас.% нитрата натрия.

Были построены с использованием программы «Wolfram Mathematica» зависимости выхода нитрата натрия от содержания введенного амина и температуры (рис. 8, табл. 3), которые

позволили определить оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации в изученной системе. Поскольку построенные трехмерные диаграммы при всех соотношениях нитрата натрия и воды аналогичны, на рис. 8 приведены графические зависимости только для двух сечений, содержащих 43.0 и 46.0 мас.% соли. Анализ полученных данных (см. табл. 3) показал, что для любой концентрации водно-солевого раствора наибольший выход нитрата натрия наблюдается при температуре 35 °С и содержании амина 90 мас.%.

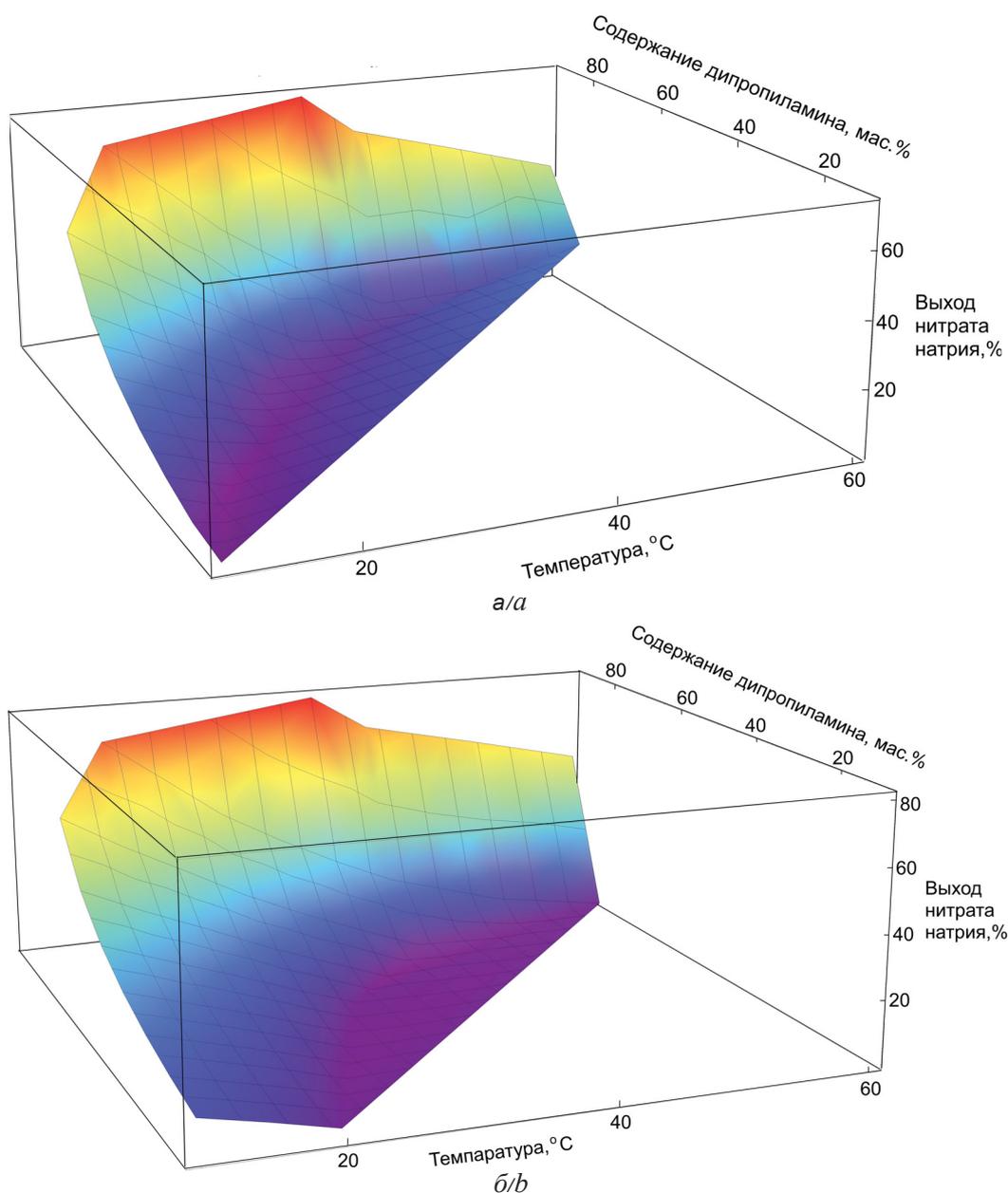


Рис. 8. Зависимость выхода нитрата натрия от содержания введенного амина и температуры в ненасыщенных водно-солевых растворах, содержащих 43 мас.%  $\text{NaNO}_3$  (а) и 46 мас.%  $\text{NaNO}_3$  (б)

Fig. 8. Dependence of the yield of sodium nitrate on the content of the introduced amine and temperature in unsaturated aqueous-salt solutions containing 43 wt.%  $\text{NaNO}_3$  (a) and 46 wt.%  $\text{NaNO}_3$  (b)

**Зависимость выхода твердого нитрата натрия от содержания введенного дипропиламина по сечению (постоянное соотношение соли и воды) при разных температурах в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин**

**Dependence of solid sodium nitrate yield on the content of introduced dipropylamine on section (constant ratio of salt and water) at different temperatures in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine**

$t, ^\circ\text{C}$	Выход кристаллов $\text{NaNO}_3$ (%) в зависимости от концентрации дипропиламина (мас.%) / The yield of $\text{NaNO}_3$ crystals (%) depending on the concentration of dipropylamine (wt.%)								
	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0
Сечение 43 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 57 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 43 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 57 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	0.8	2.3	6.3	11.7	19.2	30.4	49.2	–	–
15.0	–	–	0.6	5.1	11.4	20.9	36.8	68.4	–
20.0	–	–	–	1.5	3.9	12.2	25.9	53.2	–
25.0	–	–	–	–	–	2.9	14.5	37.8	–
30.0	–	–	–	–	–	–	5.2	26.1	–
35.0	–	–	–	–	–	–	3.6	15.5	72.6
40.0	–	–	–	–	–	–	–	6.0	59.3
50.0	–	–	–	–	–	–	–	6.6	49.7
60.0	–	–	–	–	–	–	–	17.7	39.8
Сечение 44 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 56 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 44 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 56 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	3.3	6.3	10.2	15.5	22.8	33.8	52.1	–	–
15.0	1.2	1.4	4.7	9.1	15.3	24.6	40.1	71.0	–
20.0	–	–	1.1	2.7	8.1	16.1	29.5	56.2	–
25.0	–	–	–	–	0.3	7.1	18.5	41.2	–
30.0	–	–	–	–	–	0.8	9.4	29.9	–
35.0	–	–	–	–	–	–	1.0	19.6	75.5
40.0	–	–	–	–	–	–	6.8	10.5	62.6
50.0	–	–	–	–	–	–	–	1.6	53.4
60.0	–	–	–	–	–	–	–	12.2	44.0
Сечение 45 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 55 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 45 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 55 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	7.1	10.1	13.9	19.1	26.2	37.0	54.9	–	–
15.0	2.8	5.3	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	78.2
40.0	–	–	–	–	–	–	–	14.8	65.7
50.0	–	–	–	–	–	–	–	3.2	57.0
60.0	–	–	–	–	–	–	–	7.0	48.0
Сечение 46 мас.% $\text{NaNO}_3$ + 54 мас.% $\text{H}_2\text{O}$ / Section 46 wt.% $\text{NaNO}_3$ + 54 wt.% $\text{H}_2\text{O}$									
10.0	10.9	13.8	17.5	22.5	29.5	40.0	57.6	–	–
15.0	6.7	9.2	12.4	16.6	22.5	31.4	46.2	75.8	–
20.0	2.1	4.2	7.0	10.6	15.6	23.4	36.2	61.8	–
25.0	–	–	1.1	4.2	8.5	15.1	25.9	47.7	–
30.0	–	–	–	–	1.8	7.7	17.5	37.0	–
35.0	–	–	–	–	–	0.7	9.6	27.4	80.8
40.0	–	–	–	–	–	–	2.3	18.9	68.7
50.0	–	–	–	–	–	–	–	7.8	60.4
60.0	–	–	–	–	–	–	–	2.0	51.8



Возможно, при 35 °С в тройной системе происходит перестройка структуры растворов, что находит отражение в уменьшении растворимости нитрата натрия в водно-органических растворах. С увеличением содержания амина и повышением концентрации водно-солевого раствора выход соли возрастает. Очевидно, что максимальный выход соли наблюдается в водно-солевом растворе нитрата натрия, содержащем 46 мас.% соли при указанных условиях, и составляет немногим более 80%. Можно считать оптимальной и температуру 30° С, при которой наблюдается хороший выход соли и коэффициент распределения амина принимает значение более 900 (см. табл. 2), что благоприятно для его последующей регенерации и циклического проведения процесса экстрактивной кристаллизации. Установлено также, что при концентрациях водно-солевого раствора, содержащего менее 40 мас.% соли, проведение экстрактивной кристаллизации нецелесообразно, так как выпадение соли не происходит ни при каких условиях.

Следует подчеркнуть, что оценку эффективности и выявления оптимальных условий проведения экстрактивной кристаллизации нам удалось осуществить без применения аналитических методов, отбора и химического анализа фаз, только с использованием методов физико-химического анализа. Правильность полученных расчетных данных по выходу соли была подтверждена экспериментально для ряда смесей компонентов.

### Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц М. : Сов. энциклопедия, 1988–1998. Т. 1–5.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей : в 2 ч. Л. : Химия, 1974. Ч. 2. 1547 с.
3. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution // *Ind. Eng. Chem.* 1999. Vol. 30, № 3. P. 490–501.
4. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., Rosmalen G. M. van, Graauw J. de. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride // *Ind. Eng. Chem. Des.* 2000. Vol. 39, № 5. P. 1330–1337.
5. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropanol-ethanol – H<sub>2</sub>O – NaCl Mixture // *J. Chem. Eng. Data.* 1999. Vol. 44, № 6. P. 1338–1340.
6. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents // *Separation and Purification by Crystallization.* 1997. Chapter 19. P. 230–241.
7. 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, № 2. P. 260–264.
8. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1989. Vol. 34. P. 124–126.
9. 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. P. 1070–1073.
10. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic + Magnesium Sulfate + Water // *J. Chem. Eng. Data.* 1997. Vol. 42. P. 1241–1243.
11. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions // *Ind. and Eng. Chemistry.* 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248.
12. 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. P. 1361–1364.
13. 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. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
14. Hanson D. N., Lynn S. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions. U. S. Patent 4.879.042, 1989.
15. 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° С // *Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. Саратов : Саратовский источник, 2018. С. 10–12.*
16. Смотров М. П., Уметчиков В. А., Данилина В. В., Черкасов Д. Г. Фазовые равновесия и растворимость компонентов в двойной системе вода – дипропиламин // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, вып. 4. С. 378–382. DOI: [10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382)
17. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат натрия – вода – диэтиламин // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84, № 3. С. 434–438. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024410030052>
18. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. М. : Наука, 1976. 504 с.
19. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
20. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
21. 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.



22. Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
23. Справочник по растворимости. Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М.; Л.: АН СССР, 1963. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.
24. Hobson R. W., Hartman R. J., Kanning E. W. A Solubility Study of Di-n-propylamine // *J. Am. Chem. Soc.* 1941. Vol. 63. P. 2094–2095.
25. Stephenson R. M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Amines // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. Vol. 38, № 4. P. 625–629.

#### Образец для цитирования:

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. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2019. Т. 19, вып. 4. С. 401–414. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>

#### Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine

M. A. Mezhueva, V. V. Danilina,  
V. F. Kurskiy, D. G. Cherkasov

Margarita A. Mezhueva, <https://orcid.org/0000-0001-5390-7456>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, mezhueva.rita@yandex.ru

Veronica V. Danilina, <https://orcid.org/0000-0001-6385-2428>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, danilinaa-3@mail.ru

Victor F. Kurskiy, <https://orcid.org/0000-0002-3403-8715>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kurskiyvf@rambler.ru

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, dgcherkasov@mail.ru

Phase equilibria in the ternary system sodium nitrate – water – dipropylamine where the constituent binary liquid system is characterized by a trend to form a lower critical solution temperature (LCST) were studied using the visual-polythermal method in the range  $-10.0$ – $90.0^\circ\text{C}$ . It was found that the introduction of sodium nitrate into the water – dipropylamine system led to a significant decrease in the mutual solubility of the components. Based on the polythermal data obtained isothermal phase diagrams of the studied ternary system were plotted at  $-10.0$ ,  $-1.5$ ,  $-1.9$ ,  $0.0$ ,  $0.9$ ,  $1.5$ ,  $5.0$ ,  $25.0$ ,  $50.0$ , and  $90.0^\circ\text{C}$ . The compositions of the liquid phases of the monotectic state were graphically determined and the distribution coefficients of dipropylamine between these phases were calculated at  $10$ ,  $15$ ,  $20$ ,  $25$ ,  $30$ ,  $35$ ,  $40$ ,  $50$ ,  $60$  and  $90^\circ\text{C}$ . Sodium nitrate was found to be an effective salting-out agent of dipropylamine in the range of  $10$ – $90^\circ\text{C}$ . It was established that the effect of salting-out of dipropylamine from aqueous solutions with sodium nitrate amplifies with increasing temperature and takes on the maximum value (961.0) at  $90^\circ\text{C}$ . The effectiveness of the use of dipropylamine in extractive crystallization of sodium nitrate from its unsaturated aqueous solutions containing 43.0, 44.0, 45.0 and 46.0 wt.% of the salt in the range of  $10$ – $60^\circ\text{C}$  was estimated. The dependences of the yield of solid sodium nitrate on the amount of dipropylamine introduced were found. It was established that the maximum yield of sodium nitrate (81%) was observed for the section containing 46 wt.% of the salt, at 90 wt. % of the introduced amine and  $35.0^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** solubility, extractive crystallization, salting-out, phase equilibria, liquid-liquid equilibrium, ternary system, sodium chloride, dipropylamine.

#### References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* [Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Ed. by I. L. Knunyants. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998), vols. 1–5 (in Russian).
2. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nykh soley: v 2 ch.* [Technology of mineral salts: in 2 parts]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974, part 2. 1547 p. (in Russian).
3. Weingaertner D. A., Lynn S., Hanson D. N. Extractive Crystallization of Salts from Concentrated Aqueous Solution. *Ind. Eng. Chem.*, 1999, vol. 30, no. 3, pp. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00051a009>
4. Zijlema T. G., Geertman R. M., Witkamp G.-J., van Rosmalen G. M., de Graauw J. Antisolvent Crystallization as an Alternative to Evaporative Crystallization for the Production of Sodium Chloride. *Ind. Eng. Chem. Des.*, 2000, vol. 39, no. 5, pp. 1330–1337. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie990221h>
5. Zijlema T. G., Witkamp G. J., Rosmalen G. M. Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria of 2-Isopropoxyethanol – H<sub>2</sub>O – NaCl Mixture. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, vol. 44, no. 6, pp. 1338–1340. DOI: <https://doi.org/10.1021/je9900880>
6. Zijlema T. G. Crystallization of Sodium Chloride with Amines as Antisolvents. In: *Separation and Purification by Crystallization*, 1997, chapter 19, pp. 230–241. DOI: [10.1021/bk-1997-0667.ch019](https://doi.org/10.1021/bk-1997-0667.ch019)
7. 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, pp. 260–264. DOI: <https://doi.org/10.1021/je990235u>
8. Mydlarz J., Jones A., Millan A. Solubility and Density Isotherms for Potassium Sulfate – Water – 2-Propanol. *J. Chem. Eng. Data*, 1989, vol. 34, pp. 124–126. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00055a033>
9. 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, pp. 1070–1073. DOI: <https://doi.org/10.1021/je049914h>
10. Zafarani-Moattar M. T., Alireza S. Phase diagrams of Aliphatic Alcohol + Magnesium Sulfate + Water.



- J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, pp. 1241–1243. DOI: <https://doi.org/10.1021/je970060t>
11. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms potassium and ammonium nitrates in isopropanol solutions. *Ind. Eng. Chem.*, 1945, vol. 37, no. 12, pp. 1244–1248. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50432a031>
  12. 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, pp. 1361–1364. DOI: <https://doi.org/10.1021/je050072b>
  13. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Polythermal study of the salting-out of triethylamine from aqueous solutions with sodium nitrate. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2011, vol. 84, no. 3, pp. 388–394 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211030098>
  14. Hanson D. N., Lynn S. Method of Crystallizing Salts from Aqueous Solutions. U. S. Patent 4.879.042, 1989.
  15. Mezhueva M. A., Danilina V. V., Cherkasov D. G. Vliyaniye nitrata natriya na fazovoe povedenie dvoynoy sistemy voda – dipropilamin v intervale –17.0–90.0° C [The effect of sodium nitrate on the phase behavior of the water – dipropylamine binary system in the range of –17.0–90.0° C]. *Sovremennye problemy teoreticheskoi i eksperimental'noi khimii: mezhvuz. sb. nauch. tr.* [Current Problems of Theoretical and Experimental Chemistry. Interuniv. Coll. of Sci. Papers]. Saratov, Saratovskiy istochnik, 2018, pp. 10–12 (in Russian).
  16. Smotrov M. P., Umetchikov V. A., Danilina V. V., Cherkasov D. G. Phase Equilibria and Component Solubility in the Binary System Water + Dipropylamine. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 378–382 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-378-382>
  17. Il'in K. K., Cherkasov D. G., Kurskiy V. F. Phase equilibria and critical phenomena in a sodium nitrate – water – diethylamine ternary system. *Russ. J. of Phys. Chem. A.*, 2010, vol. 84, no. 3, pp. 370–374 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024410030052>
  18. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Fialkov Yu. Ya. *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* [Principles of Physicochemical Analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 504 p. (in Russian).
  19. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
  20. Cherkasov D. G., Kurskiy V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate-water-acetonitrile. *Russ. J. of Inorganic Chem.*, 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
  21. Pospelov A. A., Stepanenko E. K., Chukhlantsev V. G. Features of freezing of aqueous solutions of sodium nitrate near the eutectic point. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1969, vol. 43, no. 3, pp. 513–517 (in Russian).
  22. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veschestv v vode* [Solubility of Inorganic Substances in Water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p. (in Russian).
  23. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy* [Manual in Solubility: Binary Systems]. Ed. by V. V. Kafarov. Moscow, Leningrad, Akad. Nauk SSSR, 1963, vol. 1, books 1, 2. 1960 p. (in Russian).
  24. Hobson R. W., Hartman R. J., Kanning E. W. A Solubility Study of Di-n-propylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, pp. 2094–2095. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01853a019>
  25. Stephenson R. M. Mutual Solubility of Water and Aliphatic Amines. *J. Chem. Eng. Data*, 1993, vol. 38, no. 4, pp. 625–629. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00012a039>

**Cite this article as:**

Mezhueva M. A., Danilina V. V., Kurskiy V. F., Cherkasov D. G. Extractive Crystallization of Salt and Phase Equilibria in the Ternary System Sodium Nitrate – Water – Dipropylamine. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 4, pp. 401–414 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-4-401-414>