



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

## Аппроксимация данных для построения бинадальной кривой фазовых диаграмм некоторых тройных систем соль – вода – изопропиловый (н. пропиловый) спирт



Д. Г. Черкасов, К. К. Ильин

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Ильин Константин Кузьмич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ilinkk@info.sgu.ru](mailto:ilinkk@info.sgu.ru)

Проведен краткий обзор расчетных методов для равновесия жидкость – жидкость, показаны их возможности и ограничения. Усложнение расчетных моделей для равновесия жидкость – жидкость – твердое приводит к уменьшению точности расчетов. В этом случае целесообразно обращение исследователей к аппроксимации экспериментальных данных по равновесиям жидкость – жидкость и жидкость – жидкость – твердое. Проведен обзор литературы по тройным системам соль – вода – алифатический спирт, в которых проводится аппроксимация данных по растворимости и составам равновесных жидких фаз. На основе анализа собственных экспериментальных данных по политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в семи тройных системах нитрат натрия (калия, цезия) – вода – изопропиловый спирт, хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт, нитрат калия – вода – н. пропиловый спирт предложены эмпирические уравнения экспоненциального вида, позволившие успешно аппроксимировать данные для построения бинадальной кривой в широком интервале температур. Установлено, что найденные аппроксимации выполняются как для отдельных ветвей («водной» и «органической») бинадальной кривой, так и для нее в целом. Полученные зависимости могут быть полезны для прогнозирования изменения растворимости двух жидких фаз с температурой и упрощения моделирования бинадальной поверхности в температурно-концентрационной призме тройной системы соль – бинарный растворитель.

**Ключевые слова:** растворимость, фазовые равновесия, равновесие жидкость – жидкость, бинадальная кривая, аппроксимация экспериментальных данных, тройная система, изопропиловый спирт, высаливание.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-274-283>

Расчетные методы [1–4], в которых используются термодинамические соотношения, могут быть успешно использованы для расчета составов равновесных фаз в системах с равновесием жидкость – жидкость при наличии ограниченного числа экспериментальных данных.

Экспериментальное определение составов двух сосуществующих фаз при условиях, близких к стандартным, является относительно простой задачей. Поэтому справочная литература богата результатами таких исследований для температур около 25° С и при давлении, близком к атмосферному [1]. Однако с отклонением параметров состояния от указанных значений количество экспериментально полученных данных резко снижается.

Термодинамические критерии, указывающие на возможность расслоения фаз, хорошо известны независимо от числа компонентов смеси и рассмотрены, как правило, только для бинарных систем во всех классических учебниках термодинамики. Подобный анализ может быть проведен для трех- и более компонентных систем, но требует привлечения более сложного математического аппарата. Результат такого исследования показывает, есть или нет некоторый диапазон составов, в котором существует расслоение.

Компьютерный расчет равновесия жидкость – жидкость в многокомпонентных системах – более сложная математическая задача, особенно при приближении составов к области критической точки [1]. Несмотря на то что термодинамика этого равновесия ясна, не всегда удастся вывести выражение для избыточной энергии Гиббса  $G^E$ , которое было бы достаточно точным и обеспечивало получение надежных результатов. Параметры равновесия жидкость – жидкость значительно более чувствительны к малым изменениям коэффициентов активности, чем в случае равновесия жидкость – пар. Небольшие погрешности в определении этих коэффициентов могут привести к серьезным ошибкам в расчете составов равновесных фаз.

Для математического описания равновесия жидкость – жидкость [1–4] в трехкомпонентных системах чаще всего применяют методы NRTL и UNIQUAC, гораздо реже – трехпараметрическую форму уравнения Вильсона [1]. Независимо от того, какое уравнение используется, много внимания уделяют расчету исходных параметров



по экспериментальным данным, в частности, используя информацию о взаимной растворимости в бинарных системах. Для нахождения надежных результатов необходимо привлекать точные данные по растворимости компонентов в таких системах в широком диапазоне температур.

Успехи расчетных методов определения составов жидких фаз, находящихся в равновесии с твердыми фазами (жидкость – твердое, жидкость – твердое – твердое, жидкость – жидкость – твердое), скромнее [1, 4]. Лучше всего удается рассчитать растворимость малополярных соединений в неполярных растворителях. Более значимые результаты достигнуты в прогнозировании и расчете диаграмм плавкости [4–8] и фазовых равновесий в водно-солевых системах на основе уравнения Питцера [9–12]. Что же касается многокомпонентных систем, содержащих воду и твердые вещества, есть возможность рассчитывать растворимость в трехкомпонентных системах, например, вода – два углевода [13] или вода – две аминокислоты [14] при фиксированной температуре. В этих случаях используют различные модификации метода UNIQUAC.

Таким образом, комплекс термодинамических расчетных методов базируется на надежных экспериментальных результатах (базах данных), в том числе на данных по растворимости. Даже привлечение качественных начальных параметров не дает гарантии получения надежного результата, поскольку при использовании экстраполяций всегда есть шанс выйти за границы применимости используемого метода расчета [1]. Поэтому возрастает ценность эксперимента – ведь это и есть критерий оценки правильности любой математической модели.

Введение солей в водно-органические системы и необходимость учета процессов сольватации, всаливания – высаливания, возможности возникновения двухжидкофазного и монотектического состояний приводит к значительному усложнению математической модели, особенно, если речь идет о всей шкале концентраций. В этом случае оправданы отказ исследователей от прямых расчетов по термодинамическим моделям и обращение к численному моделированию и аппроксимации полученных данных для равновесия жидкость – жидкость.

По сравнению с другими органическими растворителями высаливание алифатических спиртов из их водных растворов неорганическими и органическими солями изучено наиболее подробно. Это обусловлено широкой областью практического использования спиртов и их водных растворов. Обзор литературы по тройным

системах соль – вода – алифатический спирт с расслаиванием показал наличие всего двух работ, в которых используются методы electrolyte-NRTL (учет ионного характера твердой фазы) [15] и NRTL [16] для расчета избыточной энергии Гиббса  $G^E$  и корреляции равновесий жидкость – жидкость, жидкость–твердое и жидкость – жидкость – твердое при 25° С. В наибольшем числе работ [17–34] определена растворимость двух жидких фаз чаще при одной, реже – при нескольких температурах. Для аппроксимации данных по растворимости двух жидких фаз авторы предлагают уравнения различного вида, в то время как для корреляции составов равновесных жидких фаз чаще всего применяют уравнения Отмера – Тобиаса [35] и Банкрофта [36]. Представляет интерес проведение анализа данных для построения бинадальной кривой сразу в нескольких тройных системах соль – вода – алифатический спирт в широком интервале температур для нахождения общих закономерностей в описании бинадальной кривой.

Цель настоящей работы – провести анализ данных по растворимости в ряду тройных расслаивающихся систем соль – вода – изопропиловый (н. пропиловый) спирт для выявления эмпирических закономерностей и аппроксимации данных при построении бинадальной кривой в широком интервале температур.

### Материалы и методы

Для выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль – бинарный растворитель с высаливанием, в которых составляющая двойная жидкостная система не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, были политермически изучены фазовые равновесия и критические явления в семи тройных системах: нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – изопропиловый спирт [37–40], нитрат калия – вода – н-пропиловый спирт [41] и хлорид (бромид, иодид) калия – вода – изопропиловый спирт [42, 43] (табл. 1).

Влияние солей-высаливателей на двойные гомогенные жидкостные системы исследуется уже более ста лет [44], однако полученные результаты до сих пор не представляют целостной картины и не позволяют провести комплексный анализ данных для построения бинадальной кривой. Следует отметить, что большинство тройных систем соль – бинарный растворитель изучено при одной или нескольких температурах, что не позволило определить температуру начала расслаивания (температуру образования



критической ноды монотектического состояния  $t_{KS}$ ). Подобные выводы следуют из анализа литературных данных (см. табл. 1). Только для систем № 2 и 4 установлена температура начала расслаивания точно (47.2° C) и приближенно (25.0–25.4° C) соответственно. Выше этой температуры в каждой тройной системе наблюдается

расслаивание в смеси компонентов и наличие бинадальной кривой на изотермической фазовой диаграмме; поэтому нахождение  $t_{KS}$  является принципиально важным для данного исследования. Системы № 1, 3, 5, 7 изучены при одной или нескольких температурах, а системы № 4, 6 до наших работ совсем не были исследованы.

Таблица 1 / Table 1

Тройные системы соль – вода – алифатический спирт, изученные в настоящей работе  
The Ternary Systems Salt – Water – Aliphatic Alcohol Studied in This Work

№	Система / System	Наши исследования / Our research			Другие исследования / Other research	
		$t$ , °C	$t_{KS}$ , °C	Ссылка	$t$ , °C	Ссылка
1	Нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт / Sodium nitrate – water – isopropyl alcohol	5–90	6.1	[37]	25	[17]
2	Нитрат калия – вода – изопропиловый спирт / Potassium nitrate – water – isopropyl alcohol	25–90	47.2	[38]	25–75	[45]
3	Нитрат цезия – вода – изопропиловый спирт / Cesium nitrate – water – isopropyl alcohol	70–120	79.0	[39]	25, 35, 45	[31]
4	Нитрат калия – вода – <i>n</i> -пропиловый спирт / Potassium nitrate – water – <i>N</i> -propyl alcohol	25–80	32.1	[41]	–	–
5	Хлорид калия – вода – изопропиловый спирт / Potassium chloride – water – isopropyl alcohol	10–120	24.4	[42]	16, 25, 35 25 15, 25.4, 25.6, 26, 28, 30, 40	[18] [17, 19] [20]
6	Бромид калия – вода – изопропиловый спирт / Potassium bromide – water – isopropyl alcohol	10–120	32.9	[42]	–	–
7	Иодид калия – вода – изопропиловый спирт / Potassium iodide – water – isopropyl alcohol	10–120	97.0	[43]	25	[46]

Фазовые равновесия и критические явления исследованы в смесях компонентов ряда сечений в каждой тройной системе № 1–7 визуально-политермическим методом в широком интервале температур (см. табл. 1). Во всех тройных системах определены температура образования критической ноды монотектического состояния (см. табл. 1) и зависимость состава критического раствора равновесия жидкость – жидкость от температуры.

Результаты определения растворимости компонентов всех изученных тройных систем приведены в статьях [37–39, 41–43]. Сравнительный анализ результатов политермического исследования всех исследованных систем (см. табл. 1) выявил аналогию в топологической трансформации их фазовых диаграмм с изменением

температуры. Поэтому мы ограничимся кратким рассмотрением изотермических диаграмм только для одной тройной системы № 1 (рис. 1 [37]).

При температурах от 5.0 до 6.1° C в системе наблюдается простая растворимость нитрата натрия в смесях воды и изопропилового спирта. Например, на изотерме при 5.0° C существует поле гомогенных растворов  $l$ , отделенное линией растворимости ( $l$ ) от поля насыщенных растворов  $l + S$ . При 6.1° C на линии растворимости (2) появляется критическая точка  $K$ . Критическая жидкая фаза  $K$  находится в равновесии с твердой фазой  $S$  ( $\text{NaNO}_3$ ), и возникает критическая нода  $KS$  монотектического состояния. С повышением температуры, как видно из изотермы при 10.0° C (см. рис. 1), критическая нода трансформируется в монотектический треугольник  $l_1 + l_2 + S$  с примы-

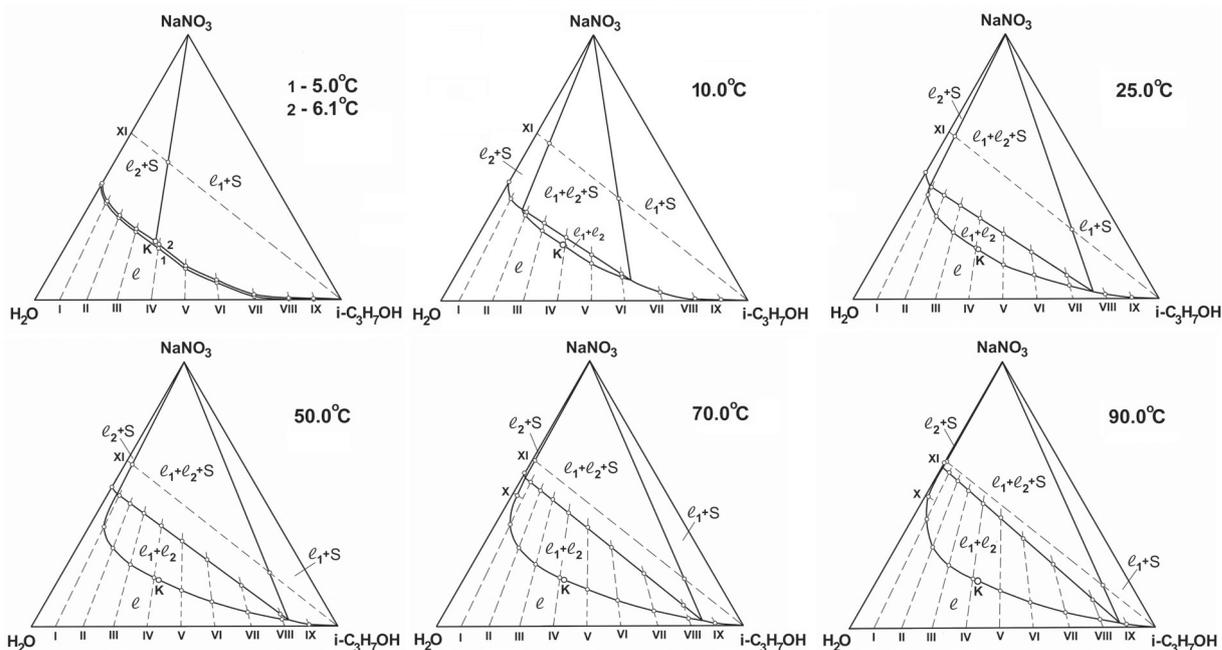


Рис. 1. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 5.0, 6.1, 10.0, 25.0, 50.0, 70.0 и 90.0° C [37]  
 Fig. 1. The isotherms of the phase states (wt. %) of the sodium nitrate – water – isopropyl alcohol system at 5.0, 6.1, 10.0, 25.0, 50.0, 70.0, and 90.0° C [37]

кающими к нему полями насыщенных растворов  $l_1+S$ ,  $l_2+S$  и небольшим полем расслоения  $l_1+l_2$  с критической точкой  $K$ . С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотермы при 25.0, 50.0, 70.0 и 90.0° C), но размеры поля расслоения увеличиваются, а полей насыщенных растворов – уменьшаются.

Коэффициенты распределения спирта в каждой тройной системе № 1–7 рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектики при различных температурах. Во всех системах коэффициент распределения возрастает с повышением температуры, что свидетельствует об усилении эффекта высаливания спирта из его водных растворов солью.

### Результаты и их обсуждение

Для аналитического описания ветвей бинадальной кривой в некоторых тройных системах соль – вода – изопропиловый спирт при 25° C авторы работы [17] предложили уравнение вида

$$y = a + b(10)^{-cx}, \quad (1)$$

где  $y$  – массовая доля (в процентах) изопропилового спирта в смесях, соответствующих точкам бинадальной кривой;  $x$  – массовая доля

(в процентах) соли в смесях, соответствующих точкам бинадальной кривой;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – некоторые коэффициенты.

Для смесей компонентов, принадлежащих «водной» и «органической» ветвям бинадальной кривой, отвечает свой набор численных коэффициентов. Авторы отметили, что для ряда солей коэффициент  $a$  равен 0.

По аналогии нами была проведена обработка численных данных, описывающих координаты точек бинадальной кривой в системе нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 25° C [37]. Было установлено, что зависимость содержания спирта от содержания соли в смесях компонентов, принадлежащих как «водной», так и «органической» ветви бинадальной кривой, более корректно описывается уравнением вида

$$y = ae^{-bx}, \quad (2)$$

где  $y$  – содержание спирта (мас. %) в смесях компонентов;  $a$ ,  $b$  – численные коэффициенты;  $x$  – содержание соли (мас. %) в смесях компонентов.

Затем была предпринята попытка описать состав всех смесей компонентов, отвечающих точкам бинадальной кривой, с помощью уравнения (2). В табл. 2 приведены значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и величины достоверности аппроксимации  $R^2$  для смесей компонентов в этой тройной системе при 25° C.



Таблица 2 / Table 2

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и величины достоверности аппроксимации  $R^2$  в уравнении (2) для составов смесей, отвечающих точкам бинодальной кривой тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 25° С

The Values of the Coefficients  $a$ ,  $b$  and the Accuracy of the Approximation  $R^2$  in Equation (2) for Mixtures of Compositions that Correspond to the Points of the Binodal Curve of the Sodium Nitrate – Water – Isopropyl Alcohol Ternary System at 25° C

	Водная фаза / Water phase	Органическая фаза / Organic phase	Бинодальная кривая / Binodal curve
$a$	171.90	94.46	117.24
$b$	0.0871	0.0562	0.0752
$R^2$	0.9956	0.9966	0.9857

Судя по величине достоверности аппроксимации ( $R^2 > 0.98$ , см. табл. 2), уравнение (2) хорошо описывает составы смесей, принадлежащих как «водной», так и «органической» ветвям, а также всей бинодальной кривой. Эксперимен-

тальные точки бинодальной кривой и кривые, полученные по уравнению (2) с использованием коэффициентов из табл. 2, для системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт при 25° С представлены на рис. 2.

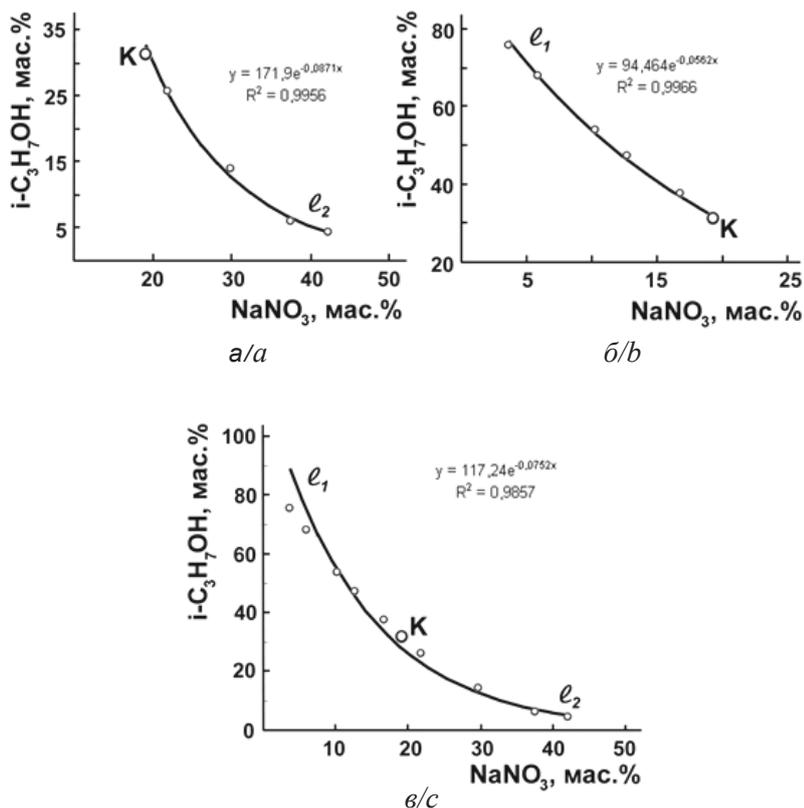


Рис. 2. Корреляционные кривые, описывающие зависимость содержания изопропилового спирта от содержания нитрата натрия в смесях компонентов, отвечающих точкам бинодальной кривой тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт: а – для водной фазы, б – для органической фазы, в – для всей бинодальной кривой

Fig. 2. Correlation curves describing the dependence of the content of isopropyl alcohol on the content of sodium nitrate in mixtures of components corresponding to the points of the binodal curve of the sodium nitrate – water – isopropyl alcohol ternary system: a – for the aqueous phase, b – for the organic phase, c – for the entire binodal curve



Затем были проанализированы данные для построения бинодальных кривых в изученных тройных системах № 1–7 в широких температурных интервалах. Полученные значения коэф-

фициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (2) при различных температурах для указанных тройных систем соль – бинарный растворитель представлены в табл. 3–5.

Таблица 3 / Table 3

**Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (2) для составов смесей, отвечающих точкам бинодальных кривых тройных систем нитрат щелочного металла (Na, K, Cs) – вода – изопропиловый спирт при различных температурах ( $R^2 > 0.98$ )**

**The Values of the Coefficients  $a$  and  $b$  in Equation (2) for Compositions of Mixtures Corresponding to the Points of Binodal Curves of Ternary Systems Alkali Metal Nitrates (Na, K, Cs) – Water – Isopropyl Alcohol at Different Temperatures ( $R^2 > 0.98$ )**

NaNO <sub>3</sub>			KNO <sub>3</sub>			CsNO <sub>3</sub>		
$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$	$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$	$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$
25.0	111.33	0.075	50.0	102.49	0.070	90.0	114.20	0.049
50.0	117.66	0.081	60.0	94.175	0.068	100.0	109.45	0.048
70.0	127.55	0.085	70.0	89.283	0.064	110.0	111.97	0.048
80.0	131,53	0.087	80.0	88.339	0.063	120.0	111.35	0.048
90.0	156.21	0.094	90.0	92.334	0.066			

Таблица 4 / Table 4

**Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (2) для составов смесей, отвечающих точкам бинодальной кривой тройной системы нитрат калия – вода – *n*-пропиловый спирт при различных температурах ( $R^2 > 0.98$ )**

**The Values of the Coefficients  $a$  and  $b$  in Equation 2 for Compositions of Mixtures Corresponding to Points of the Binodal Curve of the Ternary System of Potassium Nitrate – Water – *n*-Propyl Alcohol at Different Temperatures ( $R^2 > 0.98$ )**

$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$
35.0	89.24	0.083
50.0	90.72	0.080
80.0	93.79	0.071

Таблица 5 / Table 5

**Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  в уравнении (2) для составов смесей, отвечающих точкам бинодальных кривых тройных систем хлорид (бромид) калия – вода – изопропиловый спирт при различных температурах ( $R^2 > 0.98$ )**

**The Values of the Coefficients  $a$  and  $b$  in Equation (2) for the Compositions of Mixtures Corresponding to the Points of the Binodal Curves of The Potassium Chloride (Bromide) Potassium – Water – Isopropyl Alcohol Ternary Systems at Different Temperatures ( $R^2 > 0.98$ )**

KCl			KBr		
$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$	$t, ^\circ\text{C}$	$a$	$b$
25.0	101.6	0.101	50	126.7	0.070
50.0	95.29	0.106	80	121.0	0.074
80.0	86.98	0.101	100	117.1	0.072
100.0	86.88	0.100	120	114.5	0.071
120.0	87.51	0.098			

В тройной системе № 7 вследствие слабого высаливающего действия иодида калия бинодальная кривая очень короткая, поэтому описать ее корректно с помощью уравнения (2) не удалось.

Установлено, что во всех описанных уравнением (2) тройных системах коэффициент  $a$  значительно меняется с температурой, а коэффициент  $b$  остается практически постоянным. Этот факт может оказаться важным для прогнозирования



растворимости двух жидких фаз с изменением температуры с помощью уравнения (2) и упрощения моделирования бинальной поверхности в температурно-концентрационной призме тройных систем соль – бинарный растворитель.

### Список литературы

1. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. Properties of Gases and Liquids / 5<sup>th</sup> ed. N.Y. : McGraw-Hill, 2001. 747 p.
2. Prausnitz J. M. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria. N. J. : Prentice-Hall : Englewood Cliffs, 1980. 353 p.
3. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л. : Химия, 1987. 336 с.
4. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии : в 2 ч. / пер. с англ.; под ред. В. С. Бескова. М. : Мир, 1989. 664 с.
5. CALPHAD (CALCulation of PHase Diagrams): a comprehensive guide by N. Saunders and A. P. Miodownik, Pergamon Materials Series / ed. R.W. Cahn. 1998. Vol. 1. 473 p.
6. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенов Г. В., Зломанов В. П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем : учеб. пособие. М. : МФТИ, 2006. 332 с.
7. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. Computational Thermodynamics, the Calphad Method. Cambridge : Cambridge University Press, 2007. 324 p.
8. Морачевский А. Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М. : Металлургия, 1987. 240 с.
9. Pitzer K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, № 2. P. 268–277.
10. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77, № 19. P. 2300–2308.
11. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes // J. Solution Chem. 1974. Vol. 3, № 7. P. 539–546.
12. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes // J. Am. Chem. Soc. 1974. Vol. 96, № 18. P. 5701–5707.
13. Peres A. M., Macedo E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model // Fluid Phase Equilib. 1996. Vol. 123, № 1–2. P. 71–95.
14. Larsen B. L., Rasmussen P., Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing // Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26, № 11. P. 2274–2286.
15. Olaya M. M., Marcilla A., Serrano M. D., Botella A., Reyes-Labarta J. A. Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems. Anhydrous Solid Phase // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 7030–7037.
16. Marcilla A., Reyes-Labarta J. A., Olaya Maria del Mar, Serrano Maria D. Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems: Hydrated Solid Phase Formation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 2100–2108.
17. Ginnings P. M., Chen Z. T. Ternary systems: water, isopropanol and salts at 25° // J. Am. Chem. Soc. 1931. Vol. 53, № 10. P. 3765–3769.
18. Ferner S. W., Mellon M. G. Analytical uses of 2-propanol // Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1934. Vol. 6, № 5. P. 345–348.
19. Gomis V., Ruiz F., Vera G. De, Lopez E., Saquete M. D. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-sodium chloride or potassium chloride - 1-propanol or 2-propanol // Fluid Phase Equilibria. 1994. Vol. 98, № 1–2. P. 141–147.
20. Gomis V., Ruiz F., Boluda N., Saquete M. D. The influence of temperature on the liquid – liquid – solid equilibrium of the ternary system water – potassium chloride – 2 – propanol // Fluid Phase Equilibria. 1997. Vol. 130, № 1–2. P. 223–229.
21. Hu M. C., Zhai Q. G., Liu Z. H., Xia S. P. Liquid-liquid and solid-liquid equilibrium of the ternary system ethanol + cesium sulfate + water at (10, 30, and 50)° C // J. Chem. Eng. Data. 2003. Vol. 48. P. 1561–1564.
22. Gomis V., Ruiz F., Asensi J. C., Cayvela P. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-lithium chloride-1-propanol or 2-propanol at 25° C // Fluid Phase Equilib. 1996. Vol. 119. P. 191–195.
23. Gomis V., Ruiz F., Vera G. de, Lopez E., Saquete M. D. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-sodium chloride or potassium chloride-1-propanol or 2-propanol // Fluid Phase Equilib. 1994. Vol. 98. P. 141–147.
24. Taboada M. E. Liquid-liquid and liquid-solid equilibrium of the 1-propanol + lithium sulfate + water system at 25, 35 and 45°C // Fluid Phase Equilib. 2003. Vol. 204. P. 155–165.
25. Zafarani-Moattar M. T., Salabat A. Phase Diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water // J. Chem. Eng. Data. 1997. Vol. 42. P. 1241–1243.
26. Brenner D. K., Anderson E. W., Lynn S., Prausnitz J. M. Liquid-Liquid Equilibria for Saturated Aqueous Solutions of Sodium Sulfate + 1-Propanol, 2-Propanol, or 2-Methylpropan-2 // J. Chem. Eng. Data. 1992. Vol. 37. P. 419–422.
27. Zafarani-Moattar M. T., Gasemi J. Phase Diagrams of Some Aliphatic Alcohols + Ammonium Dihydrogen Phosphate or Diammonium Hydrogen Phosphate + Water // J. Chem. Eng. Data. 2002. Vol. 47. P. 525–528.
28. Santis R. de, Marrelli L., Muscetta P. N. Influence of Temperature on the Liquid-Liquid Equilibrium of the Water-n-Butyl Alcohol-Sodium Chloride System // J. Chem. Eng. Data. 1976. Vol. 21. P. 324–327.
29. Ginnings P. M., Herring E., Webb B. Ternary Systems : Water, Tertiary Butanol and Salts at 25° // J. Am. Chem. Soc. 1933. Vol. 55. P. 875–878.
30. 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.



31. 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.
32. Hu M., Jin L., Li Shu'ni, Jiang Y. Equilibrium Phase Behavior of Water + Propan-1-ol or Propan-2-ol + Cesium Chloride at (298.15, 308.15, and 318.15) K // J. Chem. Eng. Data. 2005. Vol. 50. P. 2049–2052.
33. Arzideh S. M., Movagharnejad K., Pirdashti M. Influence of the Temperature, Type of Salt, and Alcohol on Phase Diagrams of 2-Propanol + Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Experimental Determination and Correlation // J. Chem. Eng. Data. 2018. Vol. 63. P. 2813–2824.
34. Katayama H., Sugahara K. Liquid–Liquid Phase Equilibria of the System Ethanol (1) + Water (2) + Tripotassium Citrate (3) // J. Chem. Eng. Data. 2008. Vol. 53. P. 1940–1943.
35. Othmer D. F., Tobias P. E. Toluene and acetaldehyde systems: tie line correlation; partial pressures of ternary liquid systems and the prediction of tie lines // Ind. Eng. Chem. 1942. Vol. 34. P. 690–700.
36. Bancroft W. D. Ternary mixtures, III // J. Phys. Chem. 1897. Vol. 1, № 7. P. 403–410.
37. Черкасов Д. Г., Ильин К. К., Курский В. Ф. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат натрия – вода – изопропиловый спирт // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 5. С. 838–842.
38. Синегубова С. И., Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ткаченко Н. В. Высаливание изопропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 12. С. 1945–1949.
39. Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Синегубова С. И., Ильин К. К. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия–вода–изопропиловый спирт // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 1032–1036.
40. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Курский В. Ф. Сравнительная характеристика высаливающего действия нитратов щелочных металлов на двойную систему вода–изопропиловый спирт // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1750–1753.
41. Синегубова С. И., Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Высаливание н.пропилового спирта из водных растворов нитратом калия // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 3. С. 398–402.
42. Ильин К. К., Черкасов Д. Г., Якушев С. А. Политермическое исследование высаливания изопропилового спирта из водных растворов хлоридом и бромидом калия // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68, № 2. С. 250–256.
43. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Solid–Liquid and Solid–Liquid–Liquid Equilibria in the KI+H<sub>2</sub>O+i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH Ternary System within 10–120°C // Chem. Eng. Commun. 2016. Vol. 203, iss. 5. P. 642–648. DOI: 10.1080/00986445.2015.1076802.
44. Snell J. F. Potassium chlorid in aqueous acetone // J. Phys. Chem. 1898. Vol. 2, № 8. P. 457–491.
45. Thompson A. R., Molstad M. C. Solubility and Density Isotherms – Potassium and Ammonium Nitrates in Isopropanol Solutions // Ind. Eng. Chem. 1945. Vol. 37, № 12. P. 1244–1248.
46. Варламова Т. М., Герасимова Г. В., Антонова Е. В., Голубничева Е. М. Растворимость иодида калия в водно-спиртовых смесях // Химические науки-2006 : сб. науч. тр. Вып. 3. Саратов : Научная книга, 2006. С. 32–35.

#### Образец для цитирования:

Черкасов Д. Г., Ильин К. К. Аппроксимация данных для построения бинадальной кривой фазовых диаграмм некоторых тройных систем соль – вода – изопропиловый (н.пропиловый) спирт // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 274–283. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-274-283>

#### Data Approximation for Plotting the Binodal Curve on the Phase Diagrams of Some Ternary Salt – Water – Isopropyl (n-Propyl) Alcohol Systems

D. G. Cherkasov, K. K. Il'in

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [iilinkk@info.sgu.ru](mailto:iilinkk@info.sgu.ru)

Konstantin K. Il'in, <https://orcid.org/0000-0002-8359-8874>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, [iilinkk@info.sgu.ru](mailto:iilinkk@info.sgu.ru)

A brief review of computational methods for the liquid-liquid equilibrium has been carried out, and their capabilities and limitations have been shown. Complications of such computational models for the liquid–liquid–solid equilibrium lead to a decreased accuracy of calculations. In this case, it is advisable for researchers to make use of the approximation of experimental data on the liquid – liquid

and liquid – liquid – solid equilibria. A literature review on the ternary salt – water – aliphatic alcohol systems is carried out, where solubility data and the compositions of equilibrium liquid phases were approximated. Based on the analysis of our own experimental data from a polythermal study of phase equilibria and critical phenomena in seven ternary systems sodium (potassium, cesium) nitrate – water – isopropyl alcohol, potassium chloride (bromide, iodide) – water – isopropyl alcohol, potassium nitrate – water – n-propyl alcohol, exponential-type empirical equations are proposed, which made it possible to successfully approximate our data for plotting the binodal curve in a wide temperature range. The approximations found were established to be satisfied for the individual branches (the water and organic ones) of the binodal curve as well as for it as a whole. The dependences obtained can be useful for predicting changes in the solubility of two liquid phases with temperature and for facilitating the modeling of the binodal surface within the temperature – concentration prism of the ternary salt – binary solvent system.

**Keywords:** solubility, phase equilibria, liquid- liquid equilibrium, binodal curve, approximation of experimental data, ternary system, isopropyl alcohol, salting-out.



## References

1. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. *Properties of Gases and Liquids*. 5<sup>th</sup> ed. New York, McGraw-Hill, 2001. 747 p.
2. Prausnitz J. M. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. New Jersey, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1980. 353 p.
3. Smirnova N. A. *Molekulyarnye teorii rastvorov* [Molecular theory of solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 336 p. (in Russian).
4. Walas S. M. *Phase Equilibria In Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1984. 671 p.
5. CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams): a comprehensive guide by N. Saunders and A. P. Miodownik. Pergamon Materials Series, Editor R. W. Cahn. 1998. Vol. 1. 473 p.
6. Afinogenov Yu. P., Goncharov E. G., Semyonov G. V., Zlomanov V. P. *Fiziko-khimicheskiy analiz mnogokomponentnykh sistem* [Physicochemical analysis of multicomponent systems]. Moscow, MPTI, 2006. 332 p. (in Russian).
7. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. *Computational Thermodynamics, the Calphad Method*. Cambridge University Press, 2007. 324 p.
8. Morachevsky A. G. *Termodinamika rasplavlennykh metallicheskiykh i solevykh sistem* [Thermodynamics of molten metal and salt systems. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 240 p. (in Russian).
9. Pitzer K. S. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 2, pp. 268–277.
10. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of Electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 77, no. 19, pp. 2300–2308.
11. Pitzer K. S., Mayorga G. Thermodynamics of Electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes. *J. Solution Chem.*, 1974, vol. 3, no. 7, pp. 539–546.
12. Pitzer K. S., Kim J. J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, no. 18, pp. 5701–5707.
13. Peres A. M., Macedo E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. *Fluid Phase Equilib.*, 1996, vol. 123, no. 1–2, pp. 71–95.
14. Larsen B. L., Rasmussen P., Fredenslund A. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, no. 11, pp. 2274–2286.
15. Olaya M. M., Marcilla A., Serrano M. D., Botella A., Reyes-Labarta J. A. Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems. Anhydrous Solid Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol. 46, pp. 7030–7037.
16. Marcilla A., Reyes-Labarta J. A., Olaya Maria del Mar, Serrano Maria D. Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems: Hydrated Solid Phase Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, pp. 2100–2108.
17. Ginnings P. M., Chen Z. T. Ternary systems: water, isopropanol and salts at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, vol. 53, no. 10, pp. 3765–3769.
18. Ferner S. W., Mellon M. G. Analytical uses of 2-propanol. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1934, vol. 6, no. 5, pp. 345–348.
19. Gomis V., Ruiz F., Vera G. De, Lopez E., Saquete M. D. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-sodium chloride or potassium chloride – 1-propanol or 2-propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, vol. 98, no. 1–2, pp. 141–147.
20. Gomis V., Ruiz F., Boluda N., Saquete M. D. The influence of temperature on the liquid – liquid – solid equilibrium of the ternary system water – potassium chloride – 2 – propanol. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, vol. 130, no. 1–2, pp. 223–229.
21. Hu M. C., Zhai Q. G., Liu Z. H., Xia S. P. Liquid-liquid and solid-liquid equilibrium of the ternary system ethanol + cesium sulfate + water at (10, 30, and 50)° C. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, vol. 48, pp. 1561–1564.
22. Gomis V., Ruiz F., Asensi J. C., Cayvela P. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-lithium chloride-1-propanol or 2-propanol at 25° C. *Fluid Phase Equilib.*, 1996, vol. 119, pp. 191–195.
23. Gomis V., Ruiz F., de Vera G., Lopez E., Saquete M. D. Liquid-liquid-solid equilibria for the ternary systems water-sodium chloride or potassium chloride-1-propanol or 2-propanol. *Fluid Phase Equilib.*, 1994, vol. 98, pp. 141–147.
24. Taboada M. E. Liquid-liquid and liquid-solid equilibrium of the 1-propanol + lithium sulfate + water system at 25, 35 and 45°C. *Fluid Phase Equilib.*, 2003, vol. 204, pp. 155–165.
25. Zafarani-Moattar M. T., Salabat A. Phase Diagrams of Aliphatic Alcohols + Magnesium Sulfate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, vol. 42, pp. 1241–1243.
26. Brenner D. K., Anderson E. W., Lynn S., Prausnitz J. M. Liquid-Liquid Equilibria for Saturated Aqueous Solutions of Sodium Sulfate + 1-Propanol, 2-Propanol, or 2-Methylpropan-2. *J. Chem. Eng. Data*, 1992, vol. 37, pp. 419–422.
27. Zafarani-Moattar M. T., Gasemi J. Phase Diagrams of Some Aliphatic Alcohols + Ammonium Dihydrogen Phosphate or Diammonium Hydrogen Phosphate + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, vol. 47, pp. 525–528.
28. Santis R. de, Marrelli L., Muscetta P. N. Influence of Temperature on the Liquid-Liquid Equilibrium of the Water-n-Butyl Alcohol-Sodium Chloride System. *J. Chem. Eng. Data*, 1976, vol. 21, pp. 324–327.
29. Ginnings P. M., Herring E., Webb B. Ternary Systems: Water, Tertiary Butanol and Salts at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, vol. 55, pp. 875–878.
30. 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.



31. 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.
32. Hu M., Jin L., Li Shu'ni, Jiang Y. Equilibrium Phase Behavior of Water + Propan-1-ol or Propan-2-ol + Cesium Chloride at (298.15, 308.15, and 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, vol. 50, pp. 2049–2052.
33. Arzideh S. M., Movagharnjad K., Pirdashti M. Influence of the Temperature, Type of Salt, and Alcohol on Phase Diagrams of 2-Propanol + Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Experimental Determination and Correlation. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, pp. 2813–2824.
34. Katayama H., Sugahara K. Liquid–Liquid Phase Equilibria of the System Ethanol (1) + Water (2) + Tripotassium Citrate (3). *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, pp. 1940–1943.
35. Othmer D. F., Tobias P. E. Toluene and acetaldehyde systems: tie line correlation; partial pressures of ternary liquid systems and the prediction of tie lines. *Ind. Eng. Chem.*, 1942, vol. 34, pp. 690–700.
36. Bancroft W. D. Ternary mixtures, III. *J. Phys. Chem.*, 1897, vol. 1, no. 7, pp. 403–410.
37. Cherkasov D. G., Il'in K. K., Kurskii V. F. Topological transformation of a phase diagram for the sodium nitrate–water–isopropanol ternary system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 787–791 (in Russian).
38. Sinegubova S. I., Il'in K. K., Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Tkachenko N. V. Salting-out of isopropyl alcohol from aqueous solutions with potassium nitrate. *Russ. J. Applied Chem.*, 2004, vol. 77, no. 12, pp. 1924–1928 (in Russian).
39. Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Sinegubova S. I., Il'in K. K. Topological transformation of the cesium nitrate–water–isopropanol ternary phase diagram. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol. 54, no. 6, pp. 969–973 (in Russian).
40. Il'in K. K., Cherkasov D. G., Kurskii V. F. Comparing the salting-out effects of alkali-metal nitrates on the water–isopropanol system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1670–1673 (in Russian).
41. Sinegubova S. I., Cherkasov D. G., Il'in K. K. Salting-out of n-propyl alcohol with potassium nitrate from aqueous solutions. *Russ. J. Applied Chem.*, 2005, vol. 78, no. 3, pp. 394–398 (in Russian).
42. Il'in K. K., Cherkasov D. G., Yakushev S. A. Polythermal study of salting-out of isopropyl alcohol from aqueous solutions with potassium chloride and bromide. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1998, vol. 68, no. 2, pp. 227–233 (in Russian).
43. Il'in K. K., Cherkasov D. G. Solid – Liquid and Solid – Liquid – Liquid Equilibria in the KI+H<sub>2</sub>O+i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH Ternary System within 10–120° C. *Chem. Eng. Commun.*, 2016, vol. 203, iss. 5, pp. 642–648. DOI: 10.1080/00986445.2015.1076802
44. Snell J. F. Potassium chlorid in aqueous acetone. *J. Phys. Chem.*, 1898, vol. 2, no. 8, pp. 457–491.
45. 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.
46. Varlamova T. M., Gerasimova G. V., Antonova E. V., Golubnicheva E. M. Solubility of potassium iodide in water–alcohol mixtures. *Khimicheskie nauki-2006: sb. nauch. tr.* [Chemical Sciences-2006: coll. of sci. papers]. Iss. 3. Saratov, Nauchnaya kniga Publ., 2006, pp. 32–35 (in Russian).

**Cite this article as:**

Cherkasov D. G., Il'in K. K. Data Approximation for Plotting the Binodal Curve on the Phase Diagrams of Some Ternary Salt – Water – Isopropyl (n-Propyl) Alcohol Systems. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 3, pp. 274–283 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-274-283>