

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291

**Н.С. Кистанова, Ю.А. Чистина**

Пермский государственный национальный исследовательский университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ  
KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – KNO<sub>3</sub> – KCl–H<sub>2</sub>O ПРИ 25°C**

*Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – KNO<sub>3</sub>– KCl– H<sub>2</sub>O при 25°C исследованы оптимизированным методом сечений. Установлены границы невариантной области системы. Определен состав насыщенного раствора, находящегося в равновесии с дигидрофосфатом калия, нитратом и хлоридом калия.*

**Ключевые слова:** дигидрофосфат калия; нитрат калия; хлорид калия; фазовая диаграмма; оптимизированный метод сечений; жидкие комплексные удобрения

**N.S. Kistanova, J.A. Chistina**

Perm State University, Perm, Russia

**PHASE EQUILIBRIUM INVESTIGATION OF THE SYSTEM  
KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>– KNO<sub>3</sub>–KCl–H<sub>2</sub>O AT 25 °C**

*The investigation of the phase equilibrium for the four-components water-salt system KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – KNO<sub>3</sub> – KCl –H<sub>2</sub>O at 25 °C is described. The compositions of invariant point and saturated solid phase are determined, using the isothermal method of section. The experimental results show that only monopotassium phosphate, potassium nitrate and potassium chloride are present in solid phase in the system.*

**Keywords:** monopotassium phosphate; potassium nitrate; potassium chloride; phase diagram; isothermal method of section; liquid fertilizers

## Введение

Высококонцентрированные жидкие комплексные удобрения содержат необходимые питательные макро- и микроэлементы в требуемом для определенного периода роста растений соотношении и в легко усвояемой форме. Жидкие композиции просты в использовании – не пылят и не слеживаются. Низкая концентрация воды делает их транспортировку экономически оправданной. В то же время из растворов с большой концентрацией солей при понижении температуры окружающей среды возможно образование осадка – кристаллизации одного или нескольких компонентов смеси.

Разработка стабильных в определенном температурном интервале высококонцентрированных жидких удобрений с возможностью варьирования сырьевых ресурсов для создания композиций с определенным соотношением азота, фосфора и калия осуществима на основе данных о совместной растворимости солей [1]. Определение границ существования фаз, образующихся при взаимодействии компонентов в системе, осуществляется путем геометрического анализа химической диаграммы. Фазовая диаграмма системы – это геометрический комплекс точек, линий, (гипер)поверхностей, в котором точкам соответствуют невариантные равновесия; линиям, плоскостям, объемам – моно-, ди- и тривариантные равновесия соответственно. Задача определения максимально насыщенного раствора в четырехкомпонентной системе сводится к установлению границ невариантной области

– составу трехкратно насыщенного раствора и равновесных ему твердых фаз.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана система, образованная дигидрофосфатом калия, нитратом калия, хлоридом калия и водой. Геометрическим образом четырехкомпонентной системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  является тетраэдр, грани которого – трехкомпонентные системы [2–4]. В системах  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  наблюдается высаливание дигидрофосфата и нитрата калия хлоридом калия. В системе  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  обнаружено высаливание дигидрофосфата калия нитратом калия. Сведений о совместной растворимости в системе, образованной дигидрофосфатом, нитратом и хлоридом калия, нами не обнаружено.

Границами невариантной области четырехкомпонентной системы являются боковые грани тетраэдра, вершины которого находятся в точках составов насыщенного раствора и равновесных ему твердых фаз. По составам эвтонических растворов в ограничивающих трехкомпонентных системах рассчитан предполагаемый состав насыщенного раствора. Три другие вершины тетраэдра фиксировали в точках, отвечающих составам исходных солевых компонентов.

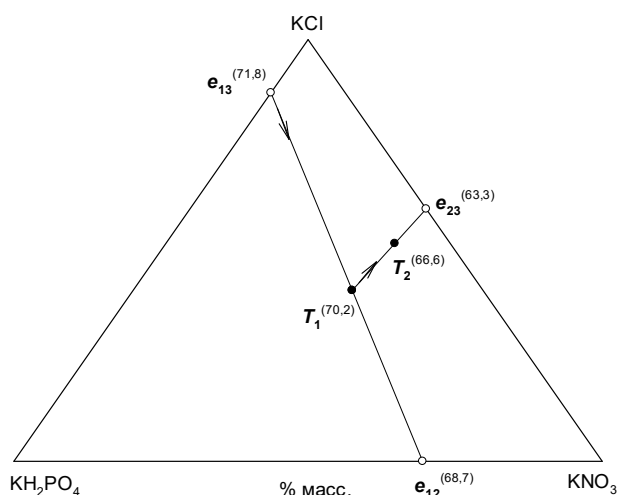


Рис.1. Планирование состава невариантного раствора ( $T_2$ ) в системе  $\text{KH}_2\text{PO}_4(1)\text{--KNO}_3(2)\text{--KCl}(3)\text{--H}_2\text{O}$

На перспективной проекции четырехкомпонентной системы приведена схема расчета трехкратно насыщенного раствора (рис. 1). На отрезке  $e_{13}e_{12}$ , соединяющем точки составов эвтоник с максимальным содержанием воды (71,8 и 68,7), находят первую промежуточную точку  $T_1$ , которая делит отрезок на две части в соотношении ( $\lambda$ )  $e_{13}T_1/T_1e_{12} = \{71,8\}/\{68,7\}$ . Вторая промежуточная точка  $T_2$ , отвечающая предполагаемому составу невариантного раствора, делит отрезок  $T_1e_{23}$  на две части в соотношении  $\lambda=70,2/63,4$ . Составы эвтонических растворов и рассчитанных промежуточных точек сведены в табл. 1.

Таблица 1

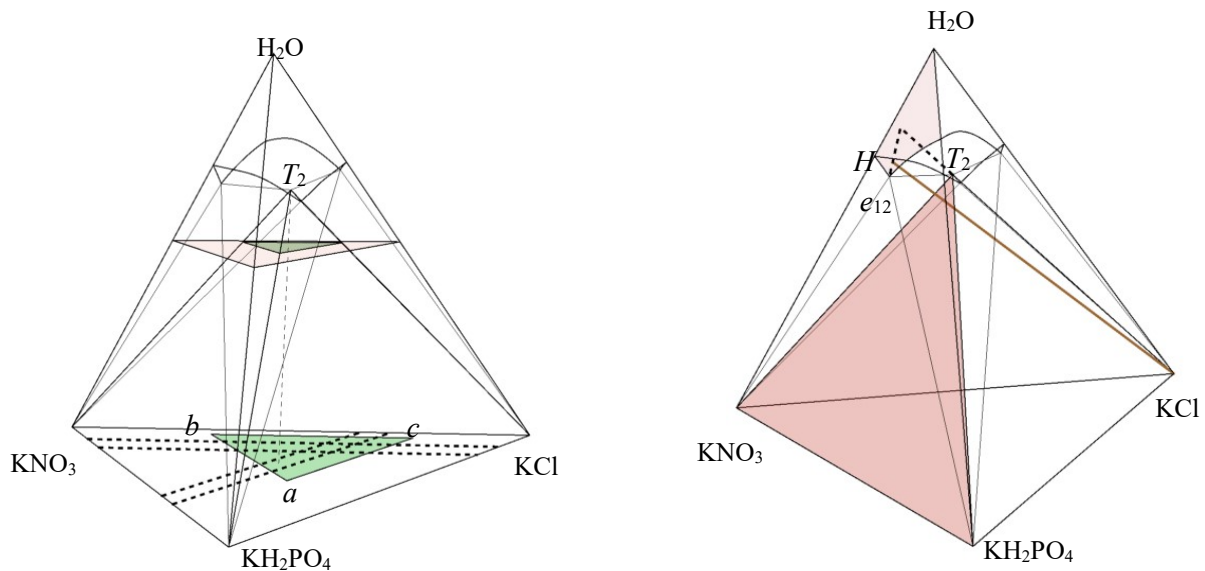
Составы насыщенных растворов и промежуточных точек системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.				Твердая фаза
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{KNO}_3$	$\text{KCl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
$e_{13}$	3,56	0,00	24,68	71,76	$\text{KCl}+\text{KH}_2\text{PO}_4$
$T_1$	6,62	11,10	12,07	70,21	
$e_{12}$	9,53	21,73	0,00	68,73	$\text{KH}_2\text{PO}_4+\text{KNO}_3$
$T_2$	3,14	13,00	17,26	66,60	
$e_{23}$	0,00	14,72	21,94	63,34	$\text{KCl}+\text{KNO}_3$

В работе использовали соли марки «хч». Содержание дигидрофосфата калия в его насыщенном растворе составило 20,0 % мас., нитрата калия – 27,4 % мас., хлорида калия – 26,5 % мас. Составы смесей компонентов готовили на аналитических весах ANDGR-200 ( $\pm 0,0001\text{г}$ ). Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М ( $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ ). Навески термостатировали с

использованием циркуляционного термостата LOIPLT-316a ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) и шейкера DAIHAN WiseShakeSHO-2D.1

Границы невариантной области исследованы оптимизированным методом сечений [5, 6]. Составы на границах установлены с помощью разрезов двух типов – изогидрического и разреза «раствор двух солей – третья соль» (рис. 2).

Рис. 2. Планирование разрезов невариантной области системы  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ 

*a)* изогидрический разрез; *b)* разрез «раствор двух солей – третья соль»

Содержание воды в изогидрическом разрезе планировали следующим образом. На отрезке, проведенном из точки предполагаемого состава трехкратно насыщенного раствора ( $T_2$ ) в точку состава на солевом основании тетраэдра, с равным содержанием солевых компонентов, вычислили состав, в котором содержание твердой фазы не превышает 35 % мас. Установлено, что содержание твердой фазы в пределах 10–30 % масс. способствует эффективному перемешиванию и быстрому установлению равновесия. В сечении изогидрического разреза  $abc$ , с содержанием воды 53 % мас., изучено 4 сечения (рис. 2, *a*). В каждом сечении составы исходных смесей компонентов планировали таким образом, чтобы по 3–4 состава находились в предполагаемой невариантной области и за ее границей – в области совместной кристаллизации двух солей. Точка излома на функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходной смеси компонентов отвечает точке состава на границе фазовой области. Исследование изогидрического разреза

позволило установить по два состава на каждой границе невариантной области системы (табл. 2).

В системе  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$  при 25°C проекция предполагаемого состава невариантного раствора ( $T_2'$ ) на грань  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  располагается в гомогенной области ограничивающей системы. На отрезке  $T_2'e_{12}$  рассчитан состав раствора  $H$ , добавлением к которому кристаллического хлорида калия позволило установить еще один состав на границе невариантной области  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--}T_2\text{--KNO}_3$ . Точка излома ( $h$ ) на функциональной зависимости состав – свойство в сечении разреза «раствор ( $H$ ) дигидрофосфата и нитрата калия – твердая соль хлорида калия» отвечает составу на границе фазовых областей системы. Проекция состава  $T_2$  на две другие грани тетраэдра находятся в гетерогенных областях трехкомпонентных систем. По этой причине невозможно определить границы невариантных областей  $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--}T_2\text{--KCl}$  и  $\text{KCl--}T_2\text{--KNO}_3$  с помощью сечений «раствор двух солей – третья соль».

**Составы смесей компонентов для определения границ  
инвариантной области системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$**

Точка	Состав жидкой фазы, % масс.				Соотношение компонентов ( $k_i$ )		
	$\text{KH}_2\text{PO}_4(1)$	$\text{KNO}_3(2)$	$\text{KCl}(3)$	$\text{H}_2\text{O}$	$\{\text{KH}_2\text{PO}_4\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$	$\{\text{KNO}_3\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$	$\{\text{KCl}\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$
$h$	6,29	16,05	19,45	58,20			0,334
$p_1$	10,01	19,12	17,87	53,00			0,337
$p_3$	12,06	17,03	17,91	53,00			0,338
$p_4$	1,76	17,03	28,21	53,00	0,033		
$p_6$	1,92	14,01	31,07	53,00	0,036		
$p_2$	10,01	11,33	25,66	53,00		0,214	
$p_5$	6,01	11,84	29,15	53,00		0,223	
Средние значения коэффициентов:					0,0345	0,2185	0,3363
$T_2$	3,14	13,00	17,26	66,60			
$E$	2,18	13,75	21,16	62,91			

### Выводы

Итак, оптимизированным методом сечений установлено по 2–3 состава на каждой границе инвариантной области четырехкомпонентной системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ . В каждой точке рассчитаны коэффициенты, равные отношению компонента, которого нет в твердой фазе, к воде (табл. 2). Так, на границе  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - T_2 - \text{KNO}_3$  в составах точек  $h$ ,  $p_1$  и  $p_3$  рассчитаны соотношения содержания в них хлорида калия к воде. Равенство соответствующих коэффициентов свидетельствует, что эвтонический раствор насыщен дигидрофосфатом калия, нитратом и хлоридом калия. Отличие коэффициентов в третьем знаке обусловлено погрешностью эксперимента.

По средним значениям коэффициентов вычислен состав тройного эвтонического раствора:  $X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100}{k_1+k_2+k_3+1}$ ,  $X_i = k_i \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}$ , где  $X_i$  – содержание  $i$ -компонента;  $k_i$  – соотношение содержания соответствующего

компонента к воде. Предполагаемый ( $T_2$ ) и установленный по экспериментально определенным составам на границах инвариантной области ( $E$ ) приведены в табл. 2.

### Библиографический список

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. II. Изд. 3-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1970. С. 1363-1374.
2. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. Перм. гос. нац. исслед. ун-т, Пермь, 2012. 114 с.
3. Справочник по растворимости солевых систем: в 3 т. Т. 3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В.В. Кафаров и др. Л.: Наука, 1969.
4. Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. Исследование фазовых равновесий в системе // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2016. № 3(23). С. 77–84.
5. Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуков А.В. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом

сечений // ЖНХ. 2017.Т. 62.№ 5. С. 538–544.

6. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // ЖНХ. 1960.Т. 5.В. 11. С. 2630–2637.

#### References

1. Pozin M.E. *Technology of mineral salts*. Chimia. Saint Petersburg, 1970, pp. 1363–1374.
2. Mazunin, S.A., Chechulin, V.L. Salting out as physical and chemical basis of low-waste methods of production potassium phosphate and ammonium phosphate. Perm state university, Perm, 2012, 114 p.
3. Kogan, V.B., Ogorodnikov C.K., Kapharov, V.V. (1969), *Solubilities of Inorganic*

*Compounds*, in Kapharov, V.V. (ed.), Nauka, St.-Petersburg, Russia, vol. 3, no 2, 1218 p.

4. Shabanov, R.A., Khazeev, A.V., Kistanova, N.S. (2016), “Phase diagram for the system  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ ”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
5. Mazunin, S.A., Noskov, M.N., Elsukov, A.V. (2017), “Efficient methods of study phase equilibria in multinary aqueous systems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
6. Zhuravlev, E.F., Sheveleva A.D. (1960), “The investigation water-salt systems by method of section”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 5, no 11, pp. 2630–2637.

#### Об авторах

Кистанова Наталья Сергеевна,  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
неорганической химии, химической технологии  
и техноферной безопасности  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
[natalya.kistanova@gmail.com](mailto:natalya.kistanova@gmail.com)

Чистина Юлия Александровна,  
студент  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

#### About the authors

Kistanova Natalya Sergeevna, Candidate of  
Chemical Sciences, Associate Professor at the  
Department of Inorganic Chemistry, Chemical  
Technology and Safety Engineering  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.  
[natalya.kistanova@gmail.com](mailto:natalya.kistanova@gmail.com)

Chistina Julia Alexandrovna, student  
Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia, 614990.

#### Информация для цитирования

Кистанова Н.С., Чистина Ю.А. исследование фазовых равновесий в системе  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2018. Т. 8, вып. 3. С. 286–291. DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291.

Kistanova N.S., Chistina J.A. issledovanie fazovykh ravnovesij v sisteme  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  pri  $25^\circ\text{C}$  [Phase equilibrium investigation of the system  $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$ ] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2018. Vol. 8. Issue 3. P. 286–291 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2018-3-286-291.