

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-83-89

Д.В. Байбародских, Т.Д. Потапова, Н.С. Кистанова

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $K_2SO_4$ – $Na_2SO_4$ – $H_2O$ ПРИ 25 °С

*Исследованы фазовые равновесия в системе  $K_2SO_4$ – $Na_2SO_4$ – $H_2O$  при 25°C оптимизированным методом сечений. Обнаружены твердые фазы: глазерит, мирабилит и сульфат калия. Установлены составы растворов, находящихся в невариантном равновесии с твердыми фазами.*

**Ключевые слова:** фазовое равновесие; трехкомпонентные системы; водно-солевые системы; сульфат калия; сульфат натрия.

D.V. Baibarodskikh, T.D. Potapova, N.S. Kistanova

Perm State University, Perm, Russia

### INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEM OF $K_2SO_4$ – $Na_2SO_4$ – $H_2O$ AT 25 °C

*Phase equilibria in system  $K_2SO_4$ – $Na_2SO_4$ – $H_2O$  at 25°C were investigated at 25°C using an optimized method of sections. The system contains three solid phases and two non-variant liquid phases. The formation of the glaserite  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  was confirmed by phase diagram studies.*

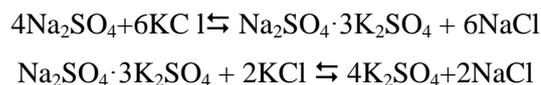
**Keywords:** phase equilibria; three-component systems; water-salt systems; potassium sulfate; sodium sulfate.

### Введение

Сульфат натрия является важным видом сырья для многих отраслей промышленности. В стекловарении сульфат натрия служит заменителем соды, в значительных количествах он применяется в целлюлозно-бумажной, кожевенной, текстильной, мыловаренной промышленности, а также как компонент шихты при производстве стекла. На наш взгляд, представляется возможным, перерабатывать его на более ценные химические продукты, в том числе соду, сернистый натрий, серную кислоту, серу, сульфат аммония.

Минерала сульфата калия в природе не существует. Его получают из калийных солей, таких как сильвинит ( $KCl \cdot NaCl$ ), карналлит ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), глазерит ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ), шенит ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ), поташ ( $K_2CO_3$ ), алуниит ( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ ) и другие. Сульфат калия применяется в качестве удобрения, особенно эффективен он для хлорофобных культур, например: табак, фрукты и овощи. Его применяют как в открытом, так и в закрытом грунте. Безхлорные удобрения особенно важны в тех районах, где накопление хлорида в почве является проблемой, а именно в засушливых районах, где происходит накопление хлористых солей из поливной воды в районах очень интенсивного сельского хозяйства, например в Нидерландах [1, 2].

Теоретические основы процесса получения сульфата калия методом конверсии разработаны А. И. Заславским, А. А. Соколовой и С. С. Синани, которые изучили гетерогенные равновесия в системе  $K^+$ ,  $Na^+//Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} - H_2O$  и рассчитали возможные технологические схемы получения сульфата калия [3]. Было установлено, что конверсионный процесс целесообразно вести в две стадии через промежуточный продукт – глазерит:



Так, система  $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$  является одной из граней четырехкомпонентной взаимной системы.

### Экспериментальная часть

Растворимость в системе  $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$  при  $25^\circ C$  хорошо описана в литературе разными авторами [4]. Как видно из фазовой диаграммы системы (рис. 1), данные по составам насыщенных растворов хорошо согласуются между собой, в то время как составы равновесных твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой, отличаются. Некоторые авторы указывают на образование в системе инконгруэнтно растворимого химического соединения состава  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  (глазерита), другие – на образование ограниченного ряда твердых растворов на основе сульфата калия. В работе составы твердых фаз, образующихся в системе при  $25^\circ C$ , определены экспериментально с помощью оптимизированного метода сечений [5].

Исследовали двойные оконтуривающие системы  $Na_2SO_4 - H_2O$  и  $K_2SO_4 - H_2O$ . В каждом сечении набирали смеси ИСК, часть которых планировали в гомогенной области системы, а другую часть – в гетерогенной. После установления равновесия определяли показатель преломления жидкой фазы и строили функциональную зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава. Данные по составам ИСК и значениям показателей преломления в исследованных сечениях изображены на рис. 2 и 3. Полученные данные хорошо согласуются с литературными (составы *a*, *b*; табл. 2).

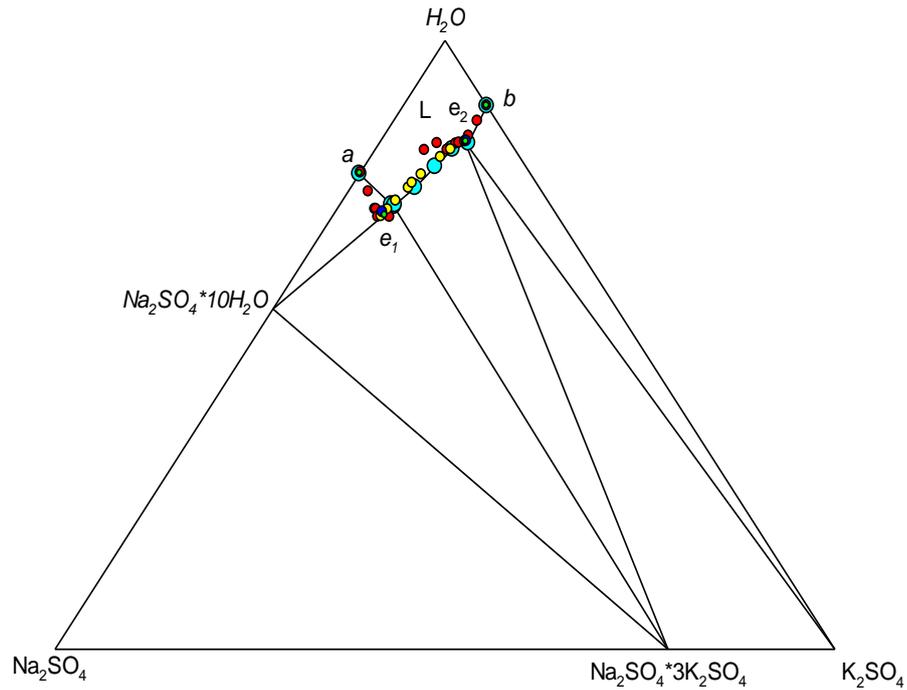


Рис.1 Изотерма растворимости системы  $K_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$  по литературным данным

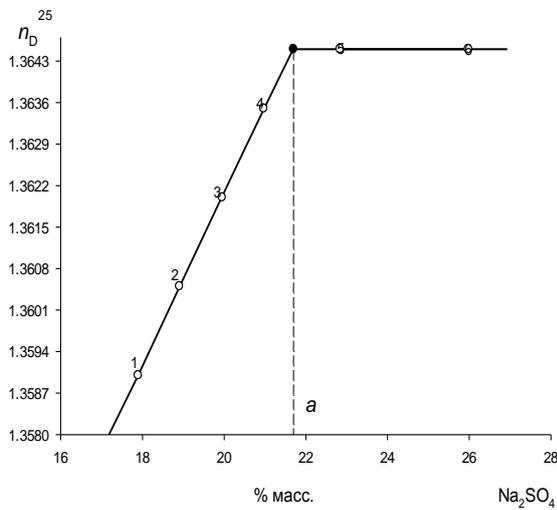


Рис. 2. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов в сечении  $Na_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$

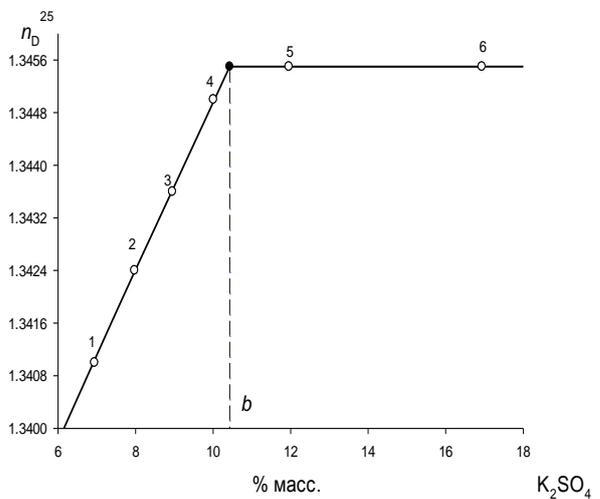


Рис. 3. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов в сечении  $K_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$

Для определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих двойной эвтонический раствор  $e_1$  исследовали изогидрические сечения (рис. 4)  $M_1-N_1$  и  $M_2-N_2$  с содержанием воды 69,33

и 66,80 % мас., меньшим, чем в составе эвтонического раствора (71,09 % мас., табл. 2).

Изучение изогидрических разрезов  $P_1-P_2$  и  $P_3-P_4$  (рис. 5) с содержанием воды 70,00 и 75,00 % мас., меньшим, чем в составе эвтониче-

ского раствора  $e_2$  (83,79 % мас.), и сечения  $P_0$  (12,58 %-ный раствор  $Na_2SO_4$  в воде) –  $K_2SO_4$  позволило установить составы равновесных ему твердых фаз.

По функциональным зависимостям показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов, построенным для каждого сечения, вычисляли точки излома, которые соответствуют составам на предельных нодах (табл. 1а, б). В каждой точке состава вычисляли коэффициенты, соответствующие углу наклона предельной ноды к солевому основанию, и численно равные отношениям содержаний солевых компонентов к содержанию воды в инвариантном растворе. В этом случае равенство коэффициентов пары точек составов на каждой предельной ноде доказывает, что нода исходит из вершины состава предполагаемой твердой фазы. Неравенство коэффициентов (несколько сотых

единиц и более) свидетельствует о наличии в системе неустановленных твердых фаз.

Согласно экспериментальным данным, эвтонический раствор  $e_1$  насыщен декагидратом сульфата натрия и глазеритом, а насыщенный раствор  $e_2$  находится в инвариантном равновесии с глазеритом и сульфатом калия.

Состав двойного эвтонического раствора  $e$  вычисляли по значениям усредненных коэффициентов, приведенных в табл. 1, по формуле:

$$\{W\} = \frac{100}{(k_i + k_j + 1)}$$

где  $W$  – содержание воды в инвариантном растворе,  $k_{ij}$  – средний коэффициент.

Содержание солевых компонентов  $\{X\}$  рассчитывали по формуле  $\{X\} = k_{ij} \cdot \{W\}$ .

Результаты вычисления сведены в табл. 2. Для сравнения приведены составы растворов, находящихся в инвариантном равновесии с твердой фазой, по литературным данным.

Таблица 1а

**Составы на предельных нодах и вычисленные составы инвариантных растворов**

Точки	Состав смесей компонентов, % мас.			$k_i = \{Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4\} / \{H_2O\}$	$k_j = \{Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\} / \{H_2O\}$
	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$	$H_2O$		
$m_1$	46,50	10,16	43,34	–	$k=1,0730$
$n_1$	55,02	6,39	38,59	$k=0,1655$	–
$m_2$	44,94	13,38	41,68	–	$k=1,0783$
$n_2$	63,47	5,01	31,32	$k=0,1600$	–
Состав насыщенного раствора, % мас.					
$E_1$ (эксп.)	48,06	7,27	44,67	$k_{исп} = 0,1627$	$k_{исп} = 1,0756$

Таблица 16

Составы на предельных нодах и вычисленные составы неинвариантных растворов

Точки	Состав смесей компонентов, % мас.			$k_i = \frac{\{Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4\}}{\{H_2O\}}$	$k_j = \frac{\{K_2SO_4\}}{\{H_2O\}}$
	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$	$K_2SO_4$	$H_2O$		
$p_3$	23,10	1,85	75,05	$k=0,3078$	–
$p_1$	22,07	7,89	70,04	$k=0,3151$	–
$p_0$	43,30	-7,62	64,32	–	$k=-0,1185$
$p_4$	33,29	-8,30	75,01	–	$k=-0,1107$
Состав насыщенного раствора, % мас.					
$E_2(эксп. н.)$	-9,57	26,02	83,54	$k_{исп}=0,3115$	$k_{исп}=-0,1146$

Таблица 2

Изотерма растворимости системы  $Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$  при 25 °С

Точка	Состав насыщенного раствора, % мас.			Донная фаза
	$Na_2SO_4$	$K_2SO_4$	$H_2O$	
$a$	21,69	0,00	78,31	$Na_2SO_4$
$b$	0,00	10,43	89,57	$K_2SO_4$
$E_1(лит.)$	22,62	6,29	71,09	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$
$E_1(эксп.)$	22,74	5,73	71,53	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$
$E_2(эксп.)$	5,56	10,89	83,55	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4 + K_2SO_4$
$E_2(лит.)$	5,75	10,63	83,79	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4 + K_2SO_4$

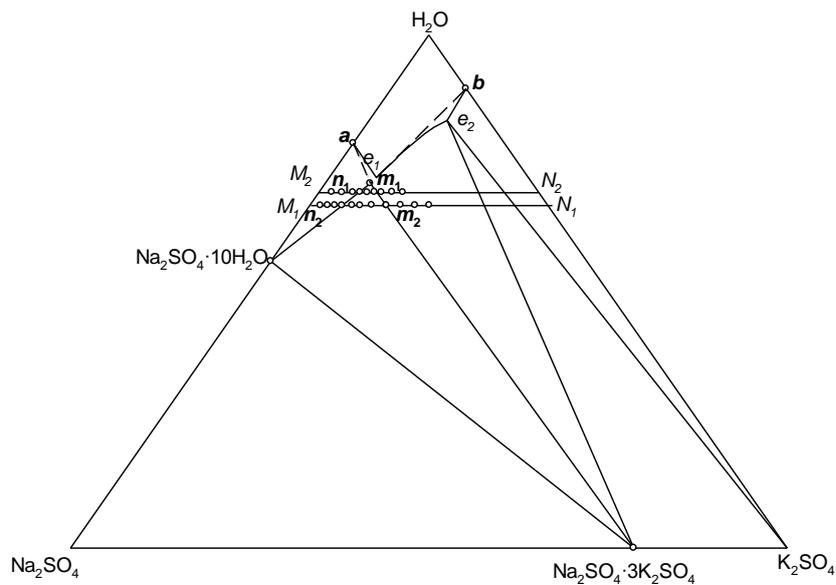


Рис. 4. Составы ИСК в сечениях  $M_1-N_1$  и  $M_2-N_2$  системы  $Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$  при 25°С

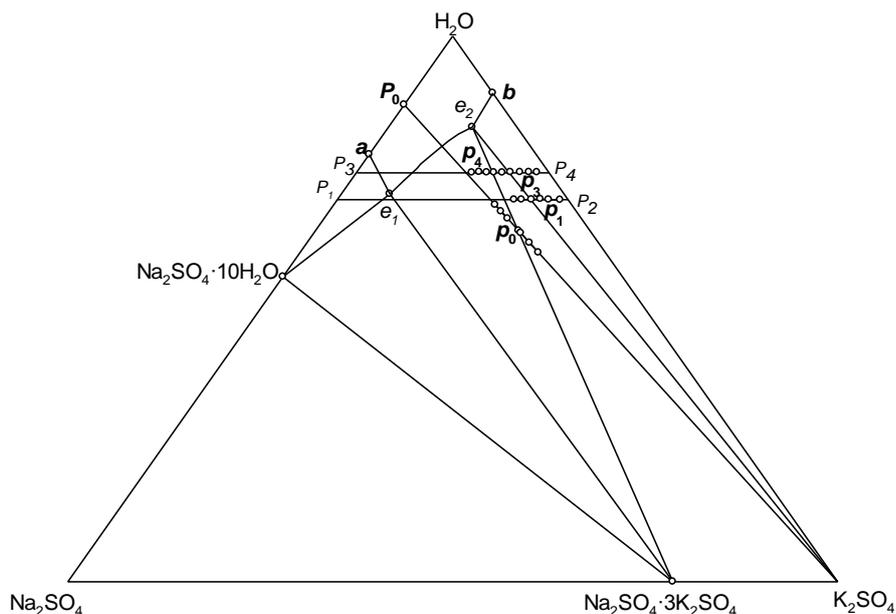
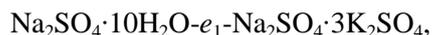


Рис. 5. Составы ИСК в изогидрических разрезах  $P_1-P_2$ ,  $P_3-P_4$  и в сечении  $P_0-K_2SO_4$  системы  $Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$  при  $25^\circ C$

### Заключение

Оптимизированным методом сечений в системе  $Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$  установлены составы жидких и твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии (табл. 2, рис. 5). При  $25^\circ C$  в системе образуется инконгруэнтное растворимое химическое соединение глазерит  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  и декагидрат сульфата натрия. Поле  $e_1-Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4-e_2$  отвечает области кристаллизации глазерита, поле  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O-e_1-a$  – кристаллизации декагидрата сульфата натрия и  $K_2SO_4-e_2-b$  – сульфата калия. Имеются две невариантные области:



Состав невариантного раствора  $e_1$  насыщен  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , а  $e_2$  –  $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  и  $K_2SO_4$ . Поле  $H_2O-a-e_1-e_2-b-H_2O$  отвечает составам ненасыщенных растворов.

### Библиографический список

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. В 2 ч. 4-е изд., испр. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 792 с.
2. Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений. Минск: Высшая школа, 1968.
3. Соколов И.Д., Муравьев А.В., Сафрыгин Ю.С. и др. Переработка природных солей и рассолов: справочник / под ред. И.Д. Соколова. Л.: Химия, 1985. 208 с.
4. Справочник по растворимости солевых систем: в 2 кн. Кн. 1. Трехкомпонентные системы / под ред. А.Д. Пельша. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1973.
5. Мазунин С. А., Кистанова Н.С., Фролова С.И. Физико-химический анализ: Планирование химического эксперимента; Синтез неорганических соединений; Практические и лабораторные работы. Ч. 1. Двух- и трехкомпонентные системы / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь, 2010.

### References

1. Pozin, M.E. (1974), *Tekhnologiya mineral'nykh solej* [Inorganic salts technologie], Part 1 of 2, 4nd. ed., Khimiya, Leningrad, USSR.
2. Pechkovskij, V.V., Aleksandrovich, G.F. and Pinaev. H.M. (1968) *Tekhnologiya kalijnykh udobrenij* [Potassium fertilizer technologie], Vysshaya shkola, Minsk, Belorussia.
3. Sokolov, I.D., Muraviev, A.V., Safrygin, Y.S. and al. (1985) *Pererabotka prirodnykh solej i rassolov* [Retreatment of natural salt and solutions], in Sokolov, I.D. (ed.), Khimiya, Leningrad, USSR.
4. Pelsh, A.D. (ed.) (1973), *Spravochnik po rastvorimosti solevykh sistem* [Salt sistem solubility reference] Part 1 of 2, 2nd ed., Khimiya, Leningrad, USSR.
5. Mazunin, S. A., Kistanova, N.S. and Frolova, S.I. (2010) *Fiziko-khimicheskij analiz: Planirovaniye khimicheskogo ehksperimenta; Sintez neorganicheskikh soedinenij; Prakticheskie i laboratornyye raboty* [Physico-chemical analysis: Planing of chemical experiment; Inorganic compounds synthesis; Practical and laboratory research], Part 1 of 2, PGNIU, Perm, Russia.

Поступила в редакцию 15.11.2016 г.

### Об авторах

Байбародских Даниил Владимирович,  
ассистент кафедры неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
daniil.bay@gmail.com

Потапова Татьяна Дмитриевна,  
студент  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Кистанова Наталья Сергеевна,  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры неорганической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.  
natalya.kistanova@gmail.com

### About the authors

Baibarodskikh Daniil Vladimirovich  
assistant of inorganic chemistry dept.  
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
[daniil.bay@gmail.com](mailto:daniil.bay@gmail.com)

Potapova Tat'yana Dmitrievna  
student  
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.

Kistanova Natal'ya Sergeevna  
candidate of chemistry,  
Associate professor of Department of inorganic  
chemistry  
614990, Perm State University, 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
natalya.kistanova@gmail.com

### Информация для цитирования:

Байбародских Д.В., Потапова Т.Д., Кистанова Н.С. Исследование фазовых равновесий в системе  $K_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$  при 25 °С // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 4(24). С. 83–89. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-83-89

Baibarodskikh D.V., Potapova T.D., Kistanova N.S. *Issledovanie fazovykh ravnovesiy v sisteme  $K_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$  pri 25 °C* [Investigation of phase equilibria in system of  $K_2SO_4-Na_2SO_4-H_2O$  at 25 °C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2016. № 4(24). P. 83–89. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-4-83-89