

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-77-84

Р.А. Шабанов¹, А.В. Хазеев¹, Н.С. Кистанова²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Оптимизированным методом сечений установлены границы фазовых областей в трехкомпонентной водно-солевой системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Установлены составы эвтонического раствора и равновесных ему твердых фаз. Изучены ветви кристаллизации дигидрофосфата и нитрата калия.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия, нитрат калия, фазовая диаграмма; оптимизированный метод сечений; жидкие комплексные удобрения.

R.A. Shabanov¹, A.V. Khazeev¹, N.S. Kistanova²

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Natural Science Institute, Perm, Russia

PHASE DIAGRAM FOR THE SYSTEM $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ AT 25 °C

The phase diagram for the ternary system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ was determined at 25 °C by the method of section. The experimental results show that only monopotassium phosphate and potassium nitrate were present in solid phase.

Keywords: monopotassium phosphate, potassium nitrate, phase diagram; method of section; liquid fertilizers.

Введение

Нитрат калия и дигидрофосфат калия являются компонентами жидких комплексных удобрений. Жидкие комплексные удобрения имеют ряд преимуществ перед твердыми удобрениями. Они не пылят и не слеживаются, по сравнению с твердыми удобрениями отсутствуют стадии гранулирования и сушки. Быстро усваиваются растениями и имеют высокий коэффициент использования питательных элементов, при необходимости в ЖКУ можно вводить микроэлементы, некоторые пестициды и стимуляторы роста. Возможно использование различных отходов для производства ЖКУ.

Помимо преимуществ ЖКУ обладают и недостатками: в случае большой их концентрации происходит высаливание, кристаллизация солей

при понижении температуры. Применение же менее концентрированных растворов приводит к необходимости перевозить большие количества растворителя – воды. Поэтому стремятся найти такие композиции жидких удобрений, которые имели бы высокие концентрации и низкие температуры кристаллизации. Данные по совместной растворимости солей позволяют оптимизировать выбор композиции жидких комплексных удобрений.

В литературе есть сведения о растворимости в двухкомпонентных системах $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в широком интервале температур [1]. Для трехкомпонентной системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C обнаружены следующие данные (табл. 1).

Таблица 1

Данные по растворимости в трехкомпонентной системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, % мас.		
KH_2PO_4	KNO_3	H_2O
16,33	5,56	78,11
14,03	12,03	73,94

Цель работы заключалась в определении составов насыщенных растворов и установлении твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой в трехкомпонентной системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

Экспериментальная часть

Исходные смеси компонентов заданного состава готовили взвешиванием на аналитических весах AND GR-200 ($\pm 0,0001\text{г}$). Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$). Термостатирование осуществляли при помощи циркуляционного

термостата LOIP LT-316a ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) и шейкера DAIHAN WiseShake SHO-2D.

В работе использовали дигидрофосфат калия и нитрат калия марки «х. ч.». Установлено, что содержание соли в насыщенном растворе (% масс.) – 20,0 (R_1) и 27,5 (R_2) соответственно. Растворы готовились на дистиллированной воде, $n_D^{25} = 1,3325$.

Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ проводили оптимизированным методом сечений [1–3]. В методе сечений используется зависимость физико-химического свойства (наиболее удобен показатель преломления) от состава раствора. Исследуются сечения треугольника состава, которые

пересекают поля фазовой диаграммы вдоль лучей кристаллизации солей или область невариантного равновесия системы. Зависимость выбранного свойства вдоль сечения сохраняет монотонный характер для составов, лежащих в одной фазовой области, и имеет характерный излом на границах областей. Изотерму растворимости в целом строят по составам, лежащим на границах гомогенных и гетерогенных фазовых областей.

Метод позволяет определять составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии, без проведения их химического анализа, просты в аппаратном оформлении, а время установления равновесия в исходных смесях компонентов не превышает двух дней.

Оптимизация метода сечений заключается в исследовании сечений оптимальных направлений, составы исходных смесей компонентов в которых составляются двумя или тремя взвешиваниями в системах любой компонентности. На функциональной зависимости «состав – свойство» в таких сечениях одна из ветвей проходит

параллельно оси составов (абсцисс) и соответствует составам насыщенных растворов. Это позволяет наиболее точно определить точку излома.

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентных системах любой сложности рациональнее начинать с определения фаз, находящихся в невариантном равновесии. Это позволяет выявить структуру существующих областей фазовой диаграммы, установить составы всех твердых фаз, кристаллизующихся в системе [4, 5].

Исследование невариантных равновесий

Для оптимизации эксперимента в качестве предполагаемого (искомого) состава эвтонического раствора системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C выбрали состав ($e_{\text{теор}}$, в табл. 3), содержание компонентов в котором рассчитывали как среднее арифметическое между аналогичными величинами в эвтонических растворах при 20 и 30°C (табл. 2).

Таблица 2

$T, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, % масс.			Твердая фаза
	KH_2PO_4	KNO_3	H_2O	
20	10,40	17,90	71,70	$\text{KNO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$
30	10,90	23,20	65,90	

Состав невариантного раствора и насыщающих его твердых фаз установили по экспериментально определенным составам на предельных нодах KH_2PO_4-e , KNO_3-e . Для определения границ невариантных фазовых областей исследованы два изогидрических разреза F_1M_1 и F_2M_2 с содержанием воды 62,0 и 52,0 % масс. соответственно (рис. 1).

В сечении F_1M_1 составы исходных смесей компонентов 1÷3 и 6÷9 находятся в поле кристаллизации дигидрофосфата калия и нитрата калия соответственно, а смеси 4 и 5 – в невариантной области системы.

Функциональная зависимость показателя преломления жидких фаз насыщенных растворов от состава в сечении F_1M_1 изображена на рис. 2 (I). Смеси 4–5 находятся в невариантной области системы, поэтому показатель преломления жидкой фазы имеет постоянное значение. Так как сечение F_1M_1 пересекает три фазовые области, то на графике функциональной зависимости имеются три линии, пересекающиеся в двух точках – f_1 и m_1 . Точка f_1 находится на предельной ноде KH_2PO_4-e , $m_1 - \text{KNO}_3-e$.

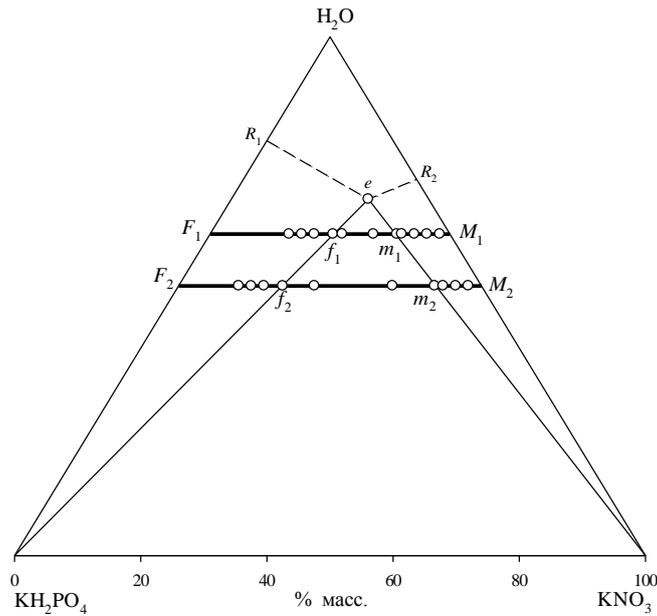


Рис. 1. Экспериментальные составы исходных смесей компонентов в сечениях F_1M_1 , F_2M_2 системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

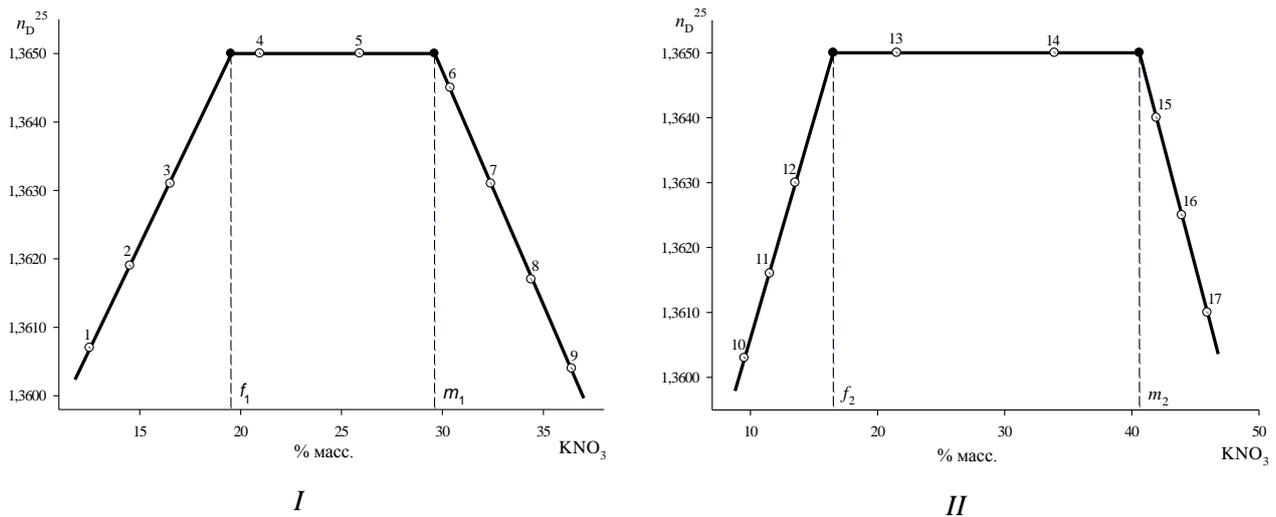


Рис. 2. Функциональные зависимости показателей преломления жидкой фазы в сечениях F_1M_1 (I) и F_2M_2 (II)

В сечении F_2M_2 в смеси 10–12 и 15–17 представляют собой гетерогенные системы, в которых показатель преломления монотонно возрастает и убывает соответственно. Исходные смеси компонентов 13, 14 находятся в инвариантной области системы, в которой состав равновесной жидкой фазы остается постоянным. Точки излома на функциональной зависимости отвечают составам насыщенных растворов f_2 и m_2 (рис. 2 (II)). В табл. 1 представлены экспериментальные данные по исследованию данных сече-

ний. Точка f_2 находится на предельной ноде KH_2PO_4-e , $m_2 - \text{KNO}_3-e$.

Экспериментальные данные по составам точек f_1 , m_1 и f_2 , m_2 использовали для расчета состава (% масс.) двойного эвтонического раствора системы e по формулам (1 и 2):

$$W = \frac{100}{(K_o + K_u + 1)}, \quad (1)$$

$$X = K_x \cdot W, \quad (2)$$

где W – содержание воды в эвтоническом растворе; K_n – отношение содержания нитрата калия к содержанию воды; K_o – отношение содержания дигидрофосфата калия к содержанию воды; X – содержание солевого компонента в эвтоническом

растворе; K_x – соответствующий коэффициент (K_n, K_o).

Полученный состав эвтонического раствора $e_{\text{эксп}}$ и теоретический состав двойного невариантного раствора $e_{\text{теор}}$ сведены в табл. 3,4.

Таблица 3

Составы ИСК для определения границ невариантной области изогидрического разреза системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Точка	Состав исходной смеси компонентов, % масс.			Соотношение	
	KH_2PO_4	KNO_3	H_2O	$\{\text{KH}_2\text{PO}_4\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$	$\{\text{KNO}_3\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$
Сечение F_1M_1					
f_1^*	18,48	19,52	62,00		0,3148
m_1^*	8,39	29,61	62,00	0,1353	
Сечение F_2M_2					
f_2^*	31,48	16,52	52,00		0,3176
m_2^*	7,39	40,60	52,01	0,1421	
Средний коэффициент				0,1387	0,3162

* Вычисленный состав

Таблица 4

Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.		
	KH_2PO_4	KNO_3	H_2O
$e_{\text{теор}}$	10,65	20,6	68,8
$e_{\text{эксп}}$	9,53	21,73	68,73

Состав твердых фаз, равновесных двойному эвтоническому раствору, оптимизированным методом сечений установили следующим образом. В точках, отвечающих составам на предельных нодах (f_1, m_1 и f_2, m_2), вычисляли отношения содержания компонента, которого нет в донной фазе, к содержанию воды (коэффициенты K_n и K_o). Попарное равенство коэффициентов доказывает, что предельные ноды исходят из вершин составов солевых компонентов, а эвтонический раствор насыщен дигидрофосфатом калия и нитратом калия.

Исследование линий

моновариантного равновесия

На рис. 3 изображены составы исходных смесей компонентов и направления сечений для ус-

тановления составов на линиях моновариантного равновесия (a, b и m).

Сечение KNO_3-M (6,32% KH_2PO_4), проходящее через ветвь кристаллизации KNO_3 , выявляет положение точек на линии насыщенных растворов относительно этой соли. Сечения KH_2PO_4-A (10,33% KNO_3) и KH_2PO_4-B (19,68% KNO_3), проходящие через ветвь кристаллизации KH_2PO_4 , выявляют положение точек на линии моновариантного равновесия, насыщенной KH_2PO_4 .

Функциональные зависимости показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов для каждого из сечений представлены на рис. 4. Точки излома (a, b, m) соответствуют составам на линиях моновариантного равновесия.

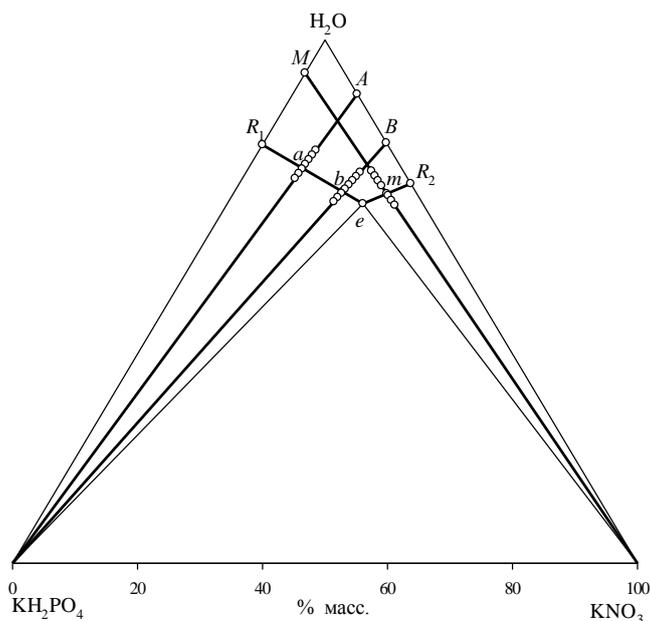


Рис. 3. Планирование сечений для изучения линий моновариантного равновесия

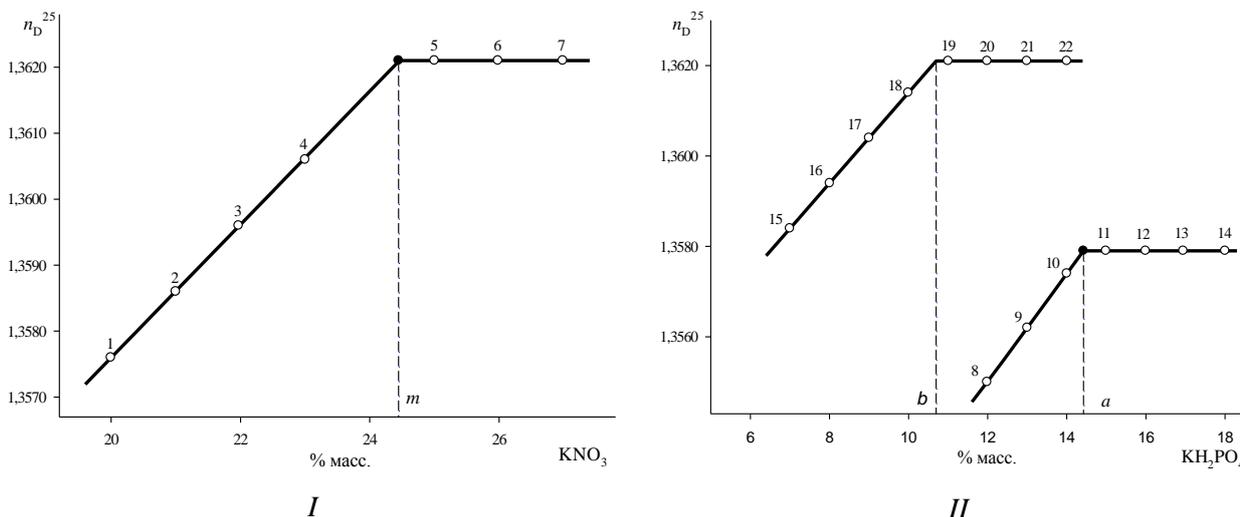


Рис. 4 Функциональные зависимости показателей преломления жидкой фазы в сечениях KNO_3-M (I); KH_2PO_4-A и KH_2PO_4-B (II)

Результаты исследования представлены в табл. 5. Согласно экспериментальным данным в системе $KH_2PO_4-KNO_3-H_2O$ при $25^\circ C$ в твердой фазе присутствуют только дигидрофосфат калия и нитрат калия.

Таблица 5

Экспериментальные составы насыщенных растворов в системе $KH_2PO_4-KNO_3-H_2O$ при $25^\circ C$

Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.			Твердая фаза
	KH_2PO_4	KNO_3	H_2O	
R_1	20,03	0,00	79,97	KH_2PO_4
a	14,42	8,84	76,74	то же
b	10,70	17,57	71,73	то же
e	9,53	21,73	68,73	$KH_2PO_4+KNO_3$
m	4,77	24,49	70,74	KNO_3
R_2	0,00	27,45	72,55	то же

Выводы

Впервые изучены фазовые равновесия в системе $\text{KН}_2\text{PО}_4\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C оптимизированным методом сечений.

Установлено, что состав эвтонического раствора системы (% масс.) KNO_3 – 9,53; $\text{KН}_2\text{PО}_4$ – 21,73; H_2O – 68,73 насыщен нитратом и дигидрофосфатом калия.

Определены ветви кристаллизации исходных солевых компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/153 № 269 в сфере научной деятельности.

Библиографический список

1. *Справочник по растворимости солевых систем:* в 3 т. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В. В. Кафарова и др. Л.: Наука, 1969. Т. 3, кн. 2.
2. Журавлев Е. Ф., Шевелева А. Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // ЖНХ. 1960. Т. 5. В. 11. С. 2630–2637.
3. Никурашина Н. И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1969. 122 с.
4. Кистанова Н. С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Разработка нового метода изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах // Техническая химия. От теории к практике : материалы международной конференции, 8–12 сент. 2008 г.: в 3 т. Пермь, 2007. Т. 2. С. 140–144.

5. Кистанова Н. С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Оптимизация исследования многокомпонентных водно-солевых систем методом сечений // Наука и инновации XXI века : материалы VII окружной конференции молодых ученых, 23–24 нояб. 2006 г.: в 2 т. Сургут : Изд-во СурГУ, 2007. Т. 1. С. 110–112.

References

1. 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.
2. 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.
3. Nikurashina, N. I., Merclin, R. V. (1969), *The method of section. Its application to investigation of multicomponent water-salt systems*, Saratov University, Saratov, Russia, 122 p.
4. Kistanova, N. S., Mazunin, S. A., Frolova, S. I. (2008), “The development of a new method of the investigation of solubility in *multicomponent water-salt systems*”, Technical chemistry. From theory to practice, *Proceedings of the International Conference, 8–12 September 2008*, Perm, vol. 2, pp. 140–144.
5. Kistanova, N. S., Mazunin, S. A., Frolova, S. I. (2006), “The optimization of investigation of solubility in *multicomponent water-salt systems by method of section*”, Science and Innovation XXI century, *Proceedings of the 7th District Conference of young scientists, 23–24 November 2006*, Surgut University, Surgut, Russia, vol. 1, pp. 110–112.

Поступила в редакцию 08.07.2016 г.

Об авторах

Шабанов Роман Андреевич,
выпускник
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Хазеев Алексей Вячеславович,
выпускник
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

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

About the authors

Shabanov Roman Andreevich,
graduate
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15

Khazeev Alexey Vyacheslavovich,
graduate
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15

Kistanova Natalya Sergeevna,
Candidate of Chemical Sciences, Head of the Division of Laboratory of Heterogeneous Equilibria
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15
natalya.kistanova@gmail.com

Информация для цитирования

Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. Исследование фазовых равновесий в системах $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 77–84. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-77-84.

Shabanov R.A., Khazeev A.V., Kistanova N.S. *Issledovanie fazovykh ravnovesiy v sistemakh $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ pri 25°C* [Phase diagram for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 25°C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 78–85. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-77-84.