

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-331-336

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Н.С. Кистанова, А.И. Белослудцева

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описана методика изучения моновариантного равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C. Определены составы жидких фаз на ветвях кристаллизации дигидрофосфата калия и нитрата калия, дигидрофосфата калия и хлорида калия оптимизированным методом сечений. Полученные составы на линиях двойного насыщения являются максимально концентрированными растворами, содержащими необходимые растениям макроэлементы в широком интервале N:P₂O₅:K₂O.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия; нитрат калия; хлорид калия; фазовая диаграмма; оптимизированный метод сечений

THE INVESTIGATION OF MONO-VARIANT PHASE EQUILIBRIUM FOR THE SYSTEM $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ AT 25 °C

N.S. Kistanova, A.I. Belosludceva

Perm State University, Perm, Russia

The investigation of the monovariant phase equilibrium of the quaternary water-salt system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C is described. The compositions of monovariant point on the crystallization lines of monopotassium phosphate and potassium nitrate, monopotassium phosphate and potassium chloride are determined by the method of section. The compositions on the double saturation lines are the most concentrated solutions containing the macroelements necessary for plants in wide range of N:P₂O₅:K₂O.

Keywords: monopotassium phosphate; potassium nitrate; potassium chloride; phase diagram; method of sections

Введение

Известно, что водные растворы солей, содержащие необходимые растениям питательные макро- и микроэлементы, используются в автоматических оросительных системах для традиционного выращивания в земле, в беспочвенной среде, а также для внекорневой подкормки растений. Все растения нуждаются в постоянном получении азота, фосфора, калия, а также кальция, магния, серы. Немного меньше требуется таких элементов как бор, медь, хлор, цинк, железо, молибден и марганец. Процесс поглощения питательных веществ из растворов происходит быстрее – они в легкодоступной форме попадают через корни или листья. Качество жидких комплексных удобрений и эффективность внесения питательных веществ в листья и корневую систему определяются многими факторами: растворимостью солей, плотностью, рН, вязкостью, электропроводностью растворов, солевым индексом, коррозионной активностью, температурой кристаллизации, стабильностью. На разных стадиях роста растениям необходимо разное соотношение питательных веществ. Данные по совместной растворимости солей позволяют выбрать максимально концентрированные жидкие смеси, содержащие питательные элементы в требуемом соотношении $N:P_2O_5:K_2O$.

Растворы трех компонентов дигидрофосфата калия, нитрата калия и хлорида калия с общим ионом образуют простую четырехкомпонентную систему: $KH_2PO_4 - KNO_3 - KCl - H_2O$. Для графического изображения системы использованы каноническая и

аксонометрическая проекции тетраэдра. На ребрах фигуры расположены двухкомпонентные системы соль – вода, на гранях – изотермы трехкомпонентных систем, внутри тетраэдра – четырехкомпонентная система. Состав компонентов выражен в масс. %. По правилу фаз Гиббса растворам, насыщенным одной солью, на диаграмме соответствует поверхность насыщения. Составы растворов, насыщенных двумя компонентами в присутствии третьего, находятся на линиях пересечения поверхностей насыщения солей. Растворам, насыщенным тремя компонентами, соответствует невариантная точка. Процесс химического взаимодействия между компонентами, например появление нового соединения, твердых растворов, однозначно отражается в геометрии диаграммы системы. Основой диаграммы является экспериментальное исследование [1–3]. Установлено, что в трехкомпонентных водно-солевых системах $KH_2PO_4 - KCl - H_2O$ и $KNO_3 - KCl - H_2O$ наблюдается высаливание хлоридом калия дигидрофосфата калия и нитрата калия соответственно [4]. В водно-солевой системе, образованной дигидрофосфатом калия и нитратом калия, высаливающей способностью обладает нитрат калия [5]. По результатам исследования невариантного фазового равновесия в четырехкомпонентной системе $KH_2PO_4 - KNO_3 - KCl - H_2O$ при 25 °С установлено, что это система простого эвтонического типа, трехкратно насыщенный раствор находится в равновесии с исходными солевыми компонентами [6]. Сведений о составах жидких фаз, находящихся в моно- и

дивариантном равновесии с соответствующими твердыми фазами, нами не обнаружены.

Экспериментальная часть

В работе использовали соли марки «хч». Содержание дигидрофосфата калия в его насыщенном растворе составило 20,0 % масс., нитрата калия – 27,5 % масс., хлорида калия – 26,5 % масс. Составы исходных смесей компонентов готовили на аналитических весах AND GR-200 ($\pm 0,0001$ г). Навески термостатировали с использованием циркуляционного термостата LOIP LT-316a ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) и шейкера DAIHAN WiseShake SHO-2D. Равновесие в гетерогенных смесях устанавливалось в течение 8–12 часов. Показатель преломления жидкой фазы измеряли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$).

Исследование моновариантного равновесия в четырехкомпонентной водно-солевой системе проведено оптимизированным методом сечений [7–9]. Составы на линиях двойного насыщения установлены с помощью изогидрического разреза в гетерогенной области с постоянным содержанием воды, и разреза «раствор – соли», направленного из вершин, отвечающих исходным солевым компонентам, на противоположное ребро концентрационной фигуры состава [10–11].

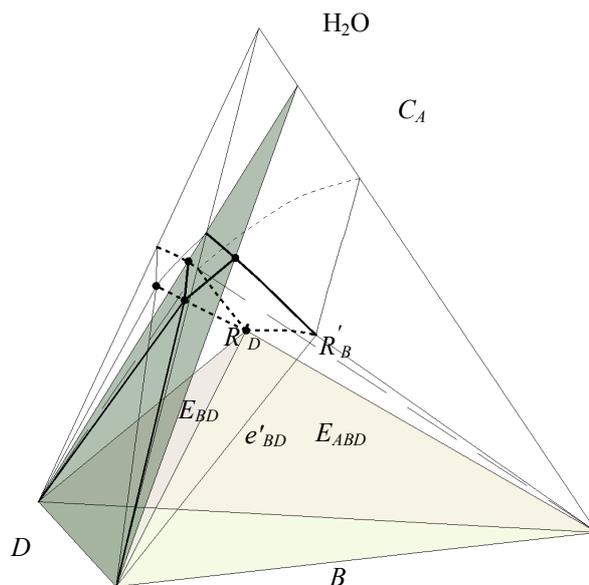


Рис. 1. – Структура сечения в разрезе DC_{AB} при изучении линии двойного насыщения $E_{BD}E_{ABD}$ в системе $A-B-D-H_2O$

На рис. 1 проиллюстрирован разрез «раствор – соли» DC_{AB} для определения состава на линии двойного насыщения $E_{BD}E_{ABD}$ относительно исходных солевых компонентов D и B в четырехкомпонентной системе $A-B-D-H_2O$ простого эвтонического типа. В сечении разреза «раствор – соли» находится треугольник DC_{AB} . Состав на линии моновариантного равновесия $E_{BD}E_{ABD}$ в четырехкомпонентной системе соответствует эвтоническому составу e'_{BD} в сечении-треугольнике.

Составы на линиях моновариантного равновесия $R'_D e'_{BD}$ и $R'_B e'_{BD}$ в «псевдотрехкомпонентной» системе $D-C_A-B$ на диаграмме четырехкомпонентной системы $A-B-D-H_2O$ представлены составами, отвечающих дивариантным равновесиям.

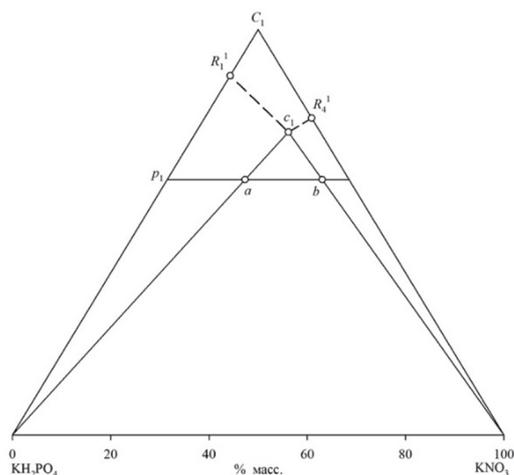


Рис. 2. Исследование фазовых равновесий в сечении $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5% р-р KCl)

Для определения линии двойного насыщения относительно дигидрофосфата калия и нитрата калия изучено два разреза $\text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5 % масс. KCl) – KH_2PO_4 и $\text{KNO}_3 - \text{C}_2$ (17,7 % масс. KCl) – KH_2PO_4 . В «псевдотрехкомпонентных» системах $\text{KNO}_3 - \text{C}_i - \text{KH}_2\text{PO}_4$ установлены составы эвтонических растворов c_i . Для этого с помощью изогидрических разрезов, содержащих 63,0 % масс. раствора C_1 и 67,0 %

масс. раствора C_2 , определены составы на каждой предельной ноде. На рис. 2 показано планирование изогидрического разреза p_1 (63 % масс. раствора C_1) в системе $\text{KNO}_3 - \text{C}_1$ (9,5 % масс. KCl) – KH_2PO_4 . Состав эвтонического раствора c_1 рассчитан по экспериментально определенным составам a и b на предельных нодах $\text{KNO}_3 - c_1 - \text{KH}_2\text{PO}_4$ по методике [8].

Для определения линии двойного насыщения относительно дигидрофосфата калия и хлорида калия изучено два разреза KCl – S_1 (12,3 % масс. KNO_3) – KH_2PO_4 и KCl – S_2 (6,4 % масс. KNO_3) – KH_2PO_4 . В «псевдотрехкомпонентных» системах KCl – $S_i - \text{KH}_2\text{PO}_4$ установлены составы эвтонических растворов S_i . Для этого с помощью изогидрических разрезов, содержащих 64,0 % масс. S_1 и 62,5 % масс. S_2 , определены составы на каждой предельной ноде. Результаты исследования составов на линиях двойного насыщения приведены в таблице.

Фазовые равновесия в системе $\text{KNO}_3 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С					Твердая фаза
Состав насыщенного раствора, % масс.				H ₂ O	
KNO ₃	KH ₂ PO ₄	KCl	H ₂ O		
21,73	9,53	0,00	68,73		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3$ [5]
18,79	6,47	7,07	67,66		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3$
15,89	3,64	14,25	66,21		то же
13,75	2,18	21,16	62,91		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{KCl}$ [6]
9,18	2,73	22,50	65,59		KCl + KH_2PO_4
4,66	3,07	23,71	68,56		то же
0,00	3,57	24,68	71,75		-"- [4]
14,72	0,00	21,94	63,34		$\text{KNO}_3 + \text{KCl}$ [4]

Выводы

В четырехкомпонентной водно-солевой системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °С впервые изучено моновариантное равновесие оптимизированным методом сечений. Составы на линиях двойного насыщения относительно

дигидрофосфата калия и нитрата калия, а также хлорида калия и дигидрофосфата калия являются максимально насыщенными растворами, содержащими необходимые растениям макроэлементы в широком интервале N:P₂O₅:K₂O.

Библиографический список

1. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1972. 464 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
4. Справочник по растворимости солевых систем: в 3 т. Т. 3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В.В. Кафарова и др. Л.: Наука, 1969.
5. Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2016. № 3(23). С. 77–84.
6. Кистанова Н.С., Чистина Ю.С. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2018. Т. 8, № 3. С. 286–291.
7. Журавлев Е.Ф., Шевелева А.Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // ЖНХ. 1960. Т. 5, С. 2630–2637.
8. Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуков А.В. Эффективные способы исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 538–544.
9. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Оптимизация исследования

многокомпонентных водно-солевых систем методом сечений // Наука и инновации XXI века: матер. VII окружной конф. молодых ученых, 23–24 нояб. 2006 г. В 2 т. Сургут: Изд-во СурГУ, 2007. Т.1 С. 110–112. ISBN 5-89545-231-07.

10. Воскобойников Н.Б. Метод изучения четверных взаимных водно-солевых систем // ЖНХ. 1982. Т. 27, вып. 10. С. 2634–2640.

11. Елсуков А.В., Мазунин С.А. Изогидрические разрезы водно-солевых систем для решения различных задач // ЖНХ. 2017. Т. 62, вып. 5. С. 545–550.

References

1. Viktorov M.M. Graphic compulation in the inorganic compounds technology. *Chimia*. Saint Petersburg, 1972, 464 p.
2. Anosov V.Ja., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ja. Basics of physicochemical analysis. M. : Science, 1976. – 504 p.
3. Micheeva V.I. The method of physicochemical analysis in the inorganic synthesis. M. : Science, 1975. – 272 p.
4. 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.
5. 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°C ”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 538–544.
6. Kistanova, N.S., Chistina J.A. (2018), “Phase equilibrium investigation of the system $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{--KNO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ at 25°C ”, *Russian*

- Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 8, no 3, pp. 286–291.
7. 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.
8. 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.
9. Kistanova, N.S., Mazunin, S.A., Frolova, S.I. (2007), “Optimization of the multicomponent water-salt systems study by the method of sections”, PROC. 7th young scientists’s Conf. “Science and Innovation”, 23-24 November 2006, Surgut, pp. 110-112
10. Voskoboynikov, N.B. (1982), “The method of the quaternary reciprocal water-salts Systems investigation”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, no 10, pp. 2634–2640.
11. Elsukov, A.V., Mazunin, S.A. (2017), “Izohydric sections of water-salt systems for solving various problems”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 62, no 5, pp. 545–550.

Об авторах

Кистанова Наталья Сергеевна,
кандидат химических наук, доцент кафедры
неорганической химии, химической технологии и
техносферной безопасности
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

Белослудцева Анна Игоревна,
студент
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

About the authors

Kistanova Natalya Sergeevna,
Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical
Technology and Safety Engineering
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

Belosludceva Anna Igorevna,
student
Perm State University
Russia, 614990, Perm, Bukireva street, 15.
natalya.kistanova@gmail.com

Информация для цитирования:

Кистанова Н.С., Белослудцева А.И. Исследование моновариантного равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2019. Т. 9, вып. 4. С. 331–336. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-4-331-336.

Kistanova N.S., Belosludtseva A.I. *Issledovanie monovariatnogo ravnovesiia v sisteme $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ pri 25°C* [The investigation of monovariant phase equilibrium for the system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2019. Vol. 9. Issue 4. P. 331–336 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2019-4-331-336.