

УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Н. С. Кистанова, С. А. Коротких

Кистанова Наталья Сергеевна, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, кандидат химических наук. E-mail: natalya.kistanova@gmail.com

Коротких Сергей Александрович, студент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет. E-mail: natalya.kistanova@gmail.com

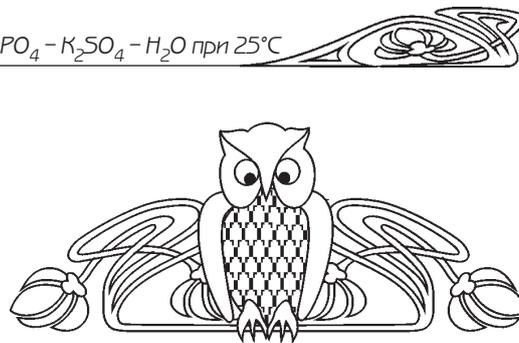
Исследованы фазовые равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C оптимизированным методом сечений. Составы твердых фаз, находящихся в невариантном равновесии с жидкой фазой, определены по экспериментально установленным составам двух точек на каждой предельной ноде. Для определения границ невариантных фазовых областей исследованы два изогидрических разреза, с содержанием воды 58.0 и 69.0 % мас. соответственно. Определен состав эвтонического раствора (% масс.): 16.51, KH_2PO_4 ; 5.72, K_2SO_4 ; 77.77, H_2O . Установлено, что в системе в твердой фазе присутствуют только дигидрофосфат калия и сульфат калия. По экспериментальным данным построена фазовая диаграмма системы. Определены границы областей кристаллизации каждой соли. Показано, что область кристаллизации сульфата калия имеет большую площадь, чем поле кристаллизации дигидрофосфата калия.

Ключевые слова: дигидрофосфат калия, сульфат калия, фазовые равновесия, оптимизированный метод сечений, фазовая диаграмма.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-389-393

Дигидрофосфат калия находит широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. Монокристаллы этого вещества используют в электрооптике для модуляции добротности лазеров, управления световыми пучками; в нелинейной оптике для преобразования частоты лазеров. Дигидрофосфат калия, содержащий макроэлементы N и P, является компонентом жидких комплексных удобрений в гидропонике.

Основным способом получения дигидрофосфата калия является взаимодействие термической фосфорной кислоты с водным раствором КОН или K_2CO_3 [1]. При этом получают дигидрофосфат калия особой чистоты. Этот способ имеет один недостаток – высокую стоимость исходных веществ. В качестве альтернативного рассматривается способ получения дигидрофосфата



калия из экстракционной фосфорной кислоты и хлорида калия в присутствии органического растворителя, содержащего первичный амин с числом атомов углерода от 6 до 28, при температуре 0–100°C [2, 3]. Катионы железа, алюминия, магния, а также фторид и сульфат анионы, содержащиеся в экстракционной фосфорной кислоте, извлекаются амином и удаляются в большей степени во время реакции.

В работе изучено влияние сульфат анионов, содержащихся в водной фазе после экстракции, на растворимость дигидрофосфата калия. Для этого исследованы фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{K}^+ // \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C.

Растворимость сульфата калия в воде и дигидрофосфата калия в воде изучена в широком интервале температур [4]. 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), охватывающие узкую концентрационную область системы без указания равновесной твердой фазы.

Таблица 1

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

Состав насыщенного раствора, % масс.		
KH_2PO_4	K_2SO_4	H_2O
19.46	1.39	79.15
18.24	3.13	78.63
17.70	6.27	76.03
17.02	6.79	76.19
16.74	6.27	76.99

Результаты и их обсуждение

Исходные смеси компонентов (ИСК) 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 навесок 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 сульфат калия марки «х.ч». Установлено,



что содержание соли в насыщенном растворе (% масс.) $\frac{3}{4}$ 20.0 и 10.7 для дигидрофосфата калия и сульфата калия соответственно. Растворы готовились на дистиллированной воде, $n_D^{25} = 1.3325$.

Фазовые равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ исследованы оптимизированным методом сечений [5, 6]. Метод сечений, разработанный на кафедре неорганической химии Пермского университета, относится к изотермическим методам исследования. В этом методе используется зависимость показателя преломления (реже плотность) жидкой фазы от состава исходной смеси компонентов. Смеси компонентов располагаются в сечениях концентрационного треугольника таким образом, чтобы пересекали поля фазовой диаграммы вдоль лучей кристаллизации или область невариантного равновесия в системе. Изотерму растворимости строят по составам реперных точек, лежащих на границах гомогенных и гетерогенных фазовых

областей. Оптимизация метода заключается в применении только таких сечений, в которых функциональные зависимости показателя преломления от состава исходных смесей компонентов имеют горизонтальный участок. Точка излома на данных зависимостях определяется максимально точно. Преимуществом метода сечений является возможность определения составов точек на предельных нодах, направление которых позволяет установить составы твердых и жидких фаз, находящихся в невариантном равновесии.

Исследование невариантных равновесий

При планировании эксперимента в качестве предполагаемого (искомого) состава эвтонического раствора системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C выбрали состав ($e_{\text{пр}}$, табл. 2), содержание компонентов в котором рассчитывали как среднее арифметическое между составами эвтонических растворов при 20 и 30°C.

Таблица 2

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

Точка	Состав исходной смеси компонентов, % масс.			Соотношение	
	KH_2PO_4	K_2SO_4	H_2O	$\{\text{KH}_2\text{PO}_4\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$	$\{\text{K}_2\text{SO}_4\}/\{\text{H}_2\text{O}\}$
Сечение F_1M_1					
f_1^*	25.98	5.01	69.01		0.0726
m_1^*	14.61	16.39	69.01	0.2117	
Сечение F_2M_2					
f_2^*	37.68	4.32	58,00		0.0745
m_2^*	12.36	29.64	52,00	0.2131	
Средний коэффициент				0.2124	0.0736
Точка	Состав насыщенного раствора, % масс.				
	KH_2PO_4	K_2SO_4	H_2O		
$e_{\text{пр}}$	17.30	5.90	76.80		
e	16.51	5.72	77.77		

Примечание. * – вычисленный состав.

Состав невариантного раствора и насыщающих его твердых фаз установили по экспериментально определенным составам на предельных нодах KH_2PO_4-e , K_2SO_4-e . Для определения границ невариантных фазовых областей исследованы два изогидрических разреза F_1M_1 и F_2M_2 с содержанием воды 58.0 и 69.0% масс. соответственно (рис. 1).

В каждом сечении точки составов исходных смесей компонентов 1÷3 и 6÷9 располагаются в

поле кристаллизации дигидрофосфата калия и сульфата калия соответственно, а смеси 4 и 5 – в невариантной области системы.

Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы насыщенных растворов от состава в сечении F_1M_1 изображена на рис. 2, а. Показатель преломления жидкой фазы для смесей 4–5 имеет постоянное значение, что подтверждает нахождение составов этих точек в невариантной области системы. Так как се-

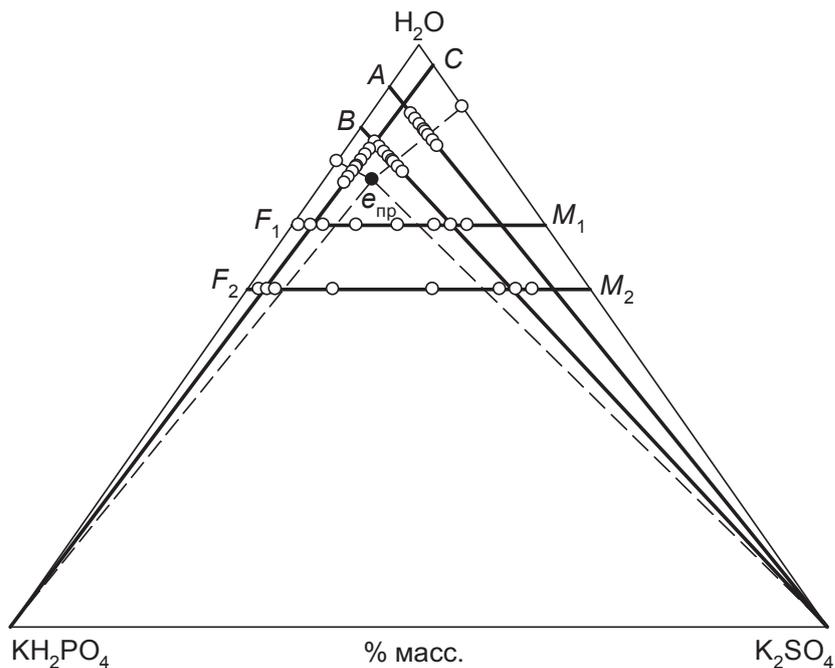


Рис. 1. Составы исходных смесей компонентов в исследованных сечениях F_1M_1 , F_2M_2 , $A-K_2SO_4$, $B-K_2SO_4$, $C-KH_2PO_4$ системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

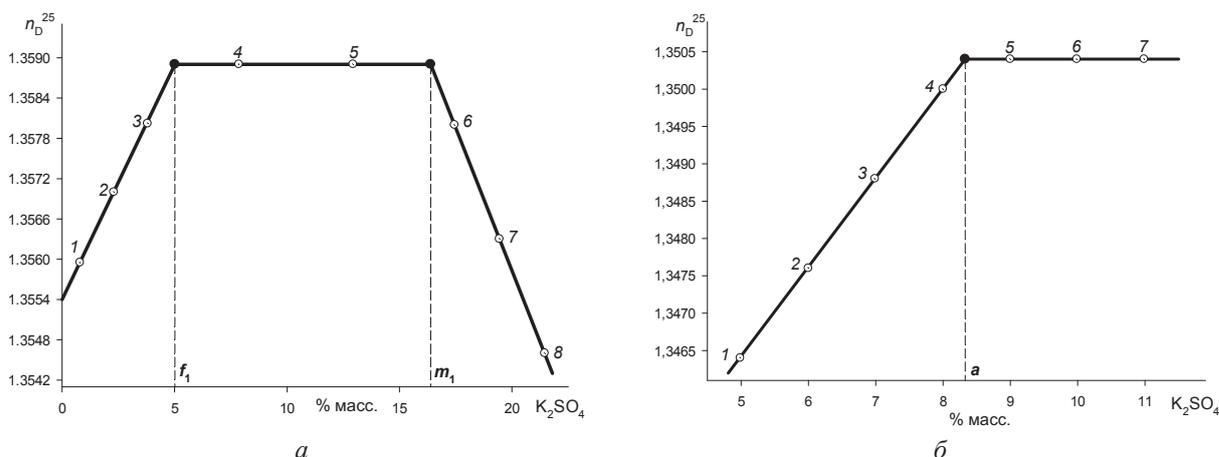


Рис. 2. Функциональные зависимости показателей преломления жидкой фазы от состава исходной смеси компонентов в сечениях: $a - F_1M_1$, $b - K_2SO_4-A$

чение F_1M_1 пересекает три фазовых 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 , точка m_1 располагается на ноде K_2SO_4-e . Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы насыщенных растворов от состава для сечения F_2M_2 выглядит аналогично.

Экспериментальные данные по составам точек f_1 , m_1 и f_2 , m_2 использовали для расчета состава (% масс.) двойного эвтонического рас-

творя системы e (см. табл. 2) по формулам (1) и (2):

$$W = \frac{100}{(K_c + K_d + 1)}, \quad (1)$$

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

где W – содержание воды в эвтоническом растворе; K_c – отношение содержания сульфата калия к содержанию воды; K_d – отношение содержания дигидрофосфата калия к содержанию воды; X – содержание солевого компонента в эвтоническом растворе; K_x – соответствующий коэффициент (K_c , K_d).



Экспериментальный состав эвтонического раствора *e* и предполагаемый состав двойного невариантного раствора $e_{пр}$ сведены в табл. 2.

Составы твердых фаз, равновесных невариантному раствору, оптимизированным методом сечений определили следующим образом. В точках, отвечающих составам на предельных нодах (f_1, m_1 и f_2, m_2), вычислили отношения содержания компонента, которого нет в донной фазе, к содержанию воды (коэффициенты K_c и K_d). Парное равенство коэффициентов доказывает, что предельные ноды исходят из вершин составов солевых компонентов, а эвтонический раствор насыщен дигидрофосфатом калия и сульфатом калия.

Исследование линий моновариантного равновесия

На рис. 1 изображены составы исходных смесей компонентов и направления сечений для установления составов на линиях моновариантного равновесия (*a*, *b* и *c*).

Сечения K_2SO_4-A (7.20% раствор KH_2PO_4) и K_2SO_4-B (14.20% раствор KH_2PO_4), прохо-

дящие через ветвь кристаллизации сульфата калия, выявляют положение точек *a* и *b*. Сечение KH_2PO_4-C (3.50% раствор K_2SO_4), проходящее через ветвь кристаллизации дигидрофосфата калия, определяет положение точки *c*. Функциональная зависимость показателя преломления жидкой фазы от состава исходных смесей компонентов для сечения K_2SO_4-A представлена на рис. 2, б. Для двух других сечений функциональная зависимость имеет тот же вид.

Результаты исследования представлены в табл. 3 и изображены на рис. 3.

Таким образом, исследованы фазовые равновесия в системе $KH_2PO_4-K_2SO_4-H_2O$ при 25°C. По экспериментальным данным построена фазовая диаграмма системы (см. рис. 3). Определен состав невариантного раствора. Установлено, что в системе в твердой фазе присутствуют только дигидрофосфат калия и сульфат калия. Определены границы областей кристаллизации каждой соли. Поле кристаллизации сульфата калия занимает большую площадь, чем поле дигидрофосфата калия.

Таблица 3

Экспериментальные составы насыщенных растворов в системе $KH_2PO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ при 25°C

Состав насыщенного раствора, % масс.			Твердая фаза
KH_2PO_4	K_2SO_4	H_2O	
20.03	0.00	79.97	KH_2PO_4
18.23	2.86	78.91	То же
16.51	5.72	77.77	$KH_2PO_4 + K_2SO_4$
6.63	8.33	85.04	K_2SO_4
13.21	6.70	80.08	То же
0.00	10.68	89.32	—

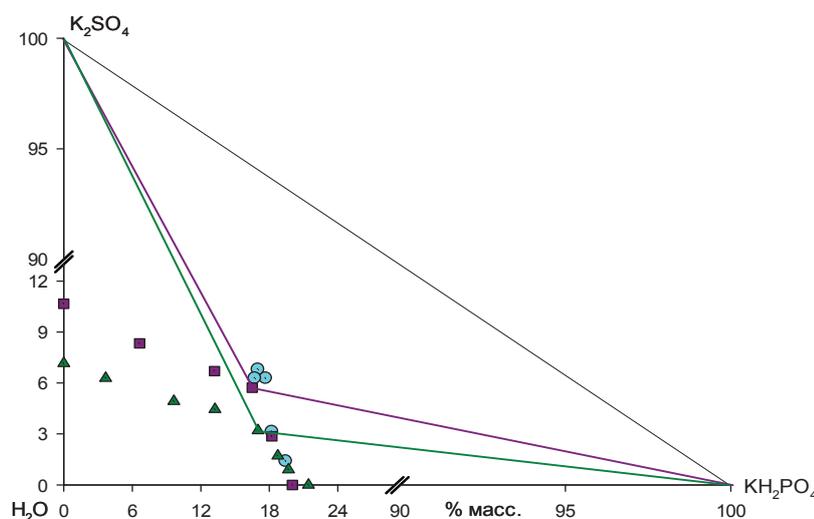


Рис. 3. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы $KH_2PO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ при 25°C: ○ – данные взяты из справочника по растворимости [4]; ▲ – результаты исследования авторов [7]; ■ – данные, полученные в работе



Для сравнения на рис. 3 представлены результаты исследования системы [4, 7]. Данные по растворимости в области кристаллизации дигидрофосфата калия [4] хорошо согласуются с полученными в работе. Результаты исследования [7] отличаются, главным образом в области кристаллизации сульфата калия. Очевидно, что расхождения в данных по растворимости сульфата калия в присутствии дигидрофосфата калия обусловлены качеством использованных в работе солей.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл. 1990. Т. 2. С. 571.
2. Pat. 3,661,513 U.S. Manufacture of Alkali Metal Phosphates / Barker J. E., Freehold N. J. 1972.
3. Pat. 4,836,995 U.S. Process for the Manufacture of Monopotassium Phosphate / Manor S., Pipko G., Langham A., Friedman N., Steiner A. 1989.
4. 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. Ленингр. отд-ние, 1969.
5. Журавлев Е. Ф., Швецова А. Д. Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5, вып. 11. С. 2630–2637.
6. 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 междунар. конф. : в 3 т. Пермь : Институт технической химии УрО РАН, 2007. Т. 2. С. 140–144.
7. Wang P., Li J., Luo J., Jin Y., Yang Z. Solid–Liquid Phase Equilibrium for the Ternary System $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at (298.15 and 333.15) K. // J. Chem. Eng. Data. 2012. Vol. 57. P. 836–839.

Phase Equilibrium for the System $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

N. S. Kistanova, S. A. Korotkikh

Natalya S. Kistanova, ORCID 0000-0002-3423-8709, Perm State University, 15, Bukireva Str., Perm, 614990, Russia, natalya.kistanova@gmail.com

Sergei A. Korotkikh, ORCID 0000-0002-0067-7914, Perm State University, 15, Bukireva Str., Perm, 614990, Russia, natalya.kistanova@gmail.com

Potassium dihydrogen phosphate is widely used in industrial and agriculture. The solvent extraction method for producing KH_2PO_4 from the more cheap extraction phosphoric acid and potassium chloride has gained growing attention recently. To evaluation influence SO_4^{2-} on the crystallization KH_2PO_4 it is necessary comprehensive knowledge of the phase equilibria in the system $\text{K}^+//\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$. The ternary system $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ was determined at 25°C by the improved isothermal method of section. The heart of the method lies in determining the position of two fixed points on each limiting node that intersect the coordinate system at the composition of equilibrium solid phases. This allowed us to calculate the composition of nonvariant solution and established the composition of the solid phase equilibrium to nonvariant solution. The eutonic solution (% wt) was determined: 16.51, KH_2PO_4 ; 5.72, K_2SO_4 ; 77.77, H_2O . Equilibrium solid phases saturating nonvariant solution were determined without isolating them from the liquid phase. The crystallization field of potassium sulfate and potassium dihydrogen phosphate were determined. The phase diagram was constructed based on the experimental results. The crystallization region of K_2SO_4 is the largest, while that of KH_2PO_4 is the smallest.

Key words: potassium dihydrogen phosphate, potassium sulfate, phase equilibria, method of section, phase diagram.

Образец для цитирования:

Кистанова Н. С., Коротких С. А. Фазовые равновесия в системе $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 389–393. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-389-393.

Cite this article as:

Kistanova N. S., Korotkikh S. A. Phase Equilibrium for the System $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C . *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 389–393 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-4-389-393.