УДК 546: 544.344.4: 631.812.2

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТВЕРНОЙ ВОДНО-СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ –H_2O ПРИ 25 °С ОПТИМИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ СЕЧЕНИЙ

Носков М.Н.

ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15, кафедра неорганической химии), e-mail: michail_noskov@mail.ru

Оптимизированным методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O при 25 °С. Впервые изучены оконтуривающие трехкомпонентные системы $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − H_2O и $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O при 25 °С [1]. Система $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O при 25 °С имеет простой эвтонический тип. Установлен состав эвтонического раствора и твердых фаз, его насыщающих, изучены линии моновариантных равновесий совместной кристаллизации сульфата и гидрофосфата аммония, карбамида и гидрофосфата аммония, исследованы поверхности кристаллизации гидрофосфата и сульфата аммония и показано расположение эвтонического раствора и линий моновариантных равновесий вблизи плоскости. Полученные данные могут быть использованы в качестве справочных или для выбора оптимальных составов жидких комплексных удобрений.

Ключевые слова: оптимизированный метод сечений, эвтонический раствор, фазовые равновесия, жидкие комплексные удобрения.

STUDYING PHASE RAVNOVESY IN FOURFOLD WATER-SALT SYSTEM $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ –H_2O AT 25 °C THE OPTIMIZED METHOD OF SECTIONS

Noskov M.N.

Perm State National Research University, Perm, Russia (614990, Perm, Bukireva street, 15, department of inorganic chemistry), e-mail: michail_noskov@mail.ru

Optimized method of sections are investigated phase equilibria in system $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O at 25 °C. For the first time delineating three-component systems $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − H_2O and $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O are studied at 25 °C [1]. The system $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O at 25 °C has simple evtonic type. The composition of evtonic solution and its firm phases sating is established, studied lines of univariant equilibria of joint crystallization of sulfate and hydrophosphate of ammonium, a carbamide and ammonium hydrophosphate, surfaces of crystallization of hydrophosphate and sulfate of ammonium are investigated and the arrangement of evtonic solution and lines of univariant equilibria near the plane is shown. The obtained data can be used as help or for a choice of optimum compositions of liquid complex fertilizers.

Key words: the optimized method of sections, evtonic solution, phase balance, liquid complex fertilizers.

Введение

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в четверной системе $CO(NH_2)_2$ − $(NH_4)_2SO_4$ − $(NH_4)_2HPO_4$ − H_2O при 25 °С для определения оптимальных составов максимально насыщенных жидких комплексных удобрений, наличия или отсутствия в системе новых твердых фаз на основе компонентов системы, исследования высаливающего действия карбамида на солевые компоненты системы.

Данные о растворимости и фазовых равновесий в системе в доступной нам литературе не обнаружены, изотерма системы изучается впервые.

Экспериментальная часть

При выполнении эксперимента исходные смеси компонентов (ИСК) заданного состава готовили взвешиванием на аналитических электронных весах ВСЛ−200/0.1А с точностью ±0.0001 г. Коэффициенты преломления исследуемых растворов измеряли на рефрактометре ИРФ−454 Б2М с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ единиц. Термостатирование осуществляли при помощи термостата WiseCircu с погрешностью ±0.1 °С.

В работе использованы следующие реактивы.

1. Карбамид, марки «ХЧ».
2. Сульфат аммония, марки «ХЧ».
3. Гидрофосфат аммония, синтезирован из дигидрофосфата аммония и раствора аммиака (22.92%), марки «ХЧ».
4. Дистиллированная вода.

Изучение растворимости системы проводилось оптимизированным методом сечений [2]. Сущность метода состоит в определении точек изломов изотерм функциональных зависимостей показателя преломления равновесной жидкой фазы различных ИСК – навесок, составы которых доведены до равновесия и закономерно меняются по сечениям и разрезам тетраэдра состава.

Сечения и разрезы выбирали таким образом, чтобы они проходили через несколько полей фазовых равновесий по лучам кристаллизации компонентов или пересекали коноды и плоскости нонвариантной области системы (рис. 1).

На графиках функциональных зависимостей имеются группы взаимно пересекающихся линий, число которых равно числу полей, а одна из них проходит горизонтально. Координаты точек изломов криволинейных зависимостей, переходящих в горизонтальные прямые, определяются наиболее точно как графическими, так и численными методами, приведены в табл. 1.

ИСК термостатировали при непрерывном перемешивании до установления равновесия, измеряли показатель преломления жидких равновесных фаз при помощи рефрактометра, строили функциональные зависимости этого свойства от состава ИСК в данном сечении и определяли координаты точек изломов. Достижение равновесия определяло постоянство во времени величин физического свойства жидкой фазы гетерогенных смесей.

Последовательность применения оптимизированного метода сечений для исследования четырехкомпонентной водно-солевой системы была следующей.

1. Определяли растворимость компонентов методом сечений, доказывали их чистоту и возможность использования для дальнейших исследований.

2. Изучали оконтуривающие тройные водно-солевые системы и определяли в них составы равновесных фаз, находящихся в нонвариантном равновесии, исследовали ветви кристаллизации всех твердых фаз.
3. Предполагали состав тройного эвтонического раствора и планировали сечения для определения двух или более составов реперных точек на всех гранях нонвариантной области системы [1-3; 5].
4. Вычисляли необходимые коэффициенты, устанавливали их равенство на каждой грани нонвариантной области системы, и определяли составы равновесных фаз, находящихся в нонвариантном равновесии [1; 5].
5. Исследовали все линии моновариантных равновесий, используя сечения оптимальных направлений [2; 3].
6. Изучали поверхности кристаллизации каждого компонента при помощи сечений оптимальных направлений [2].

Изучение нонвариантных равновесий

Первым этапом изучения четырехкомпонентной системы $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ – H_2O является установление составов фаз, находящихся в нонвариантном равновесии.

В оконтуривающих системах $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O и $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ – H_2O при 25 °C наблюдается высаливание гидрофосфата аммония. Совместное высаливающее действие карбамида и сульфата аммония значительно снижает содержание гидрофосфата аммония в трехкратно насыщенном растворе. Состав тройного эвтонического раствора будет располагаться вблизи и двойного эвтонического раствора оконтуривающей системы, насыщенного относительно карбамида и сульфата аммония.

Планирование изогидрических сечений, для нахождения реперных точек, лежащих на границе нонвариантной области системы, проводили с помощью изогидрических разрезов 1–2, 3–4, 5–6 и 7–8 с содержанием ~30.00% мас. воды (рис. 1, табл. 1). Изогидрические сечения 1–2 и 3–4 представляли собой разрезы типа «раствор соли – две другие соли». ИСК данных сечений готовились на основе раствора гидрофосфата аммония, с содержанием 17.58 и 11.00% мас.

Носков М.Н. Рис.1.

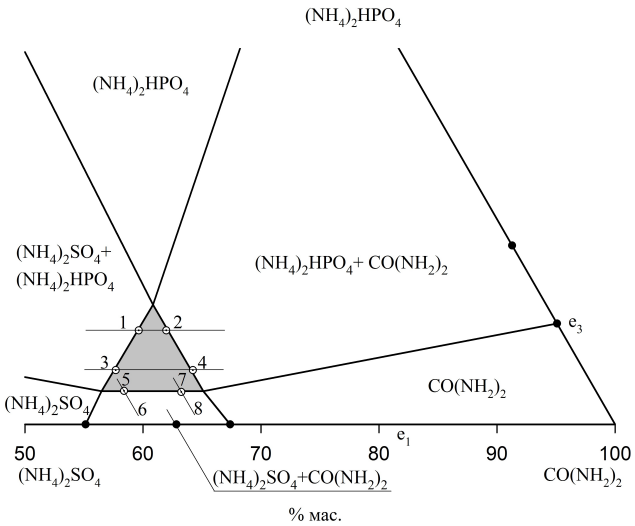

Рис. 1. Определение составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонический раствор в системе $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °C

Таблица 1.

Исходные данные для определения составов равновесных фаз, участвующих в нонвариантном равновесии системы $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °C

Точки	Состав ИСК, % мас.				Формула	c
	$(NH_4)_2SO_4$	$CO(NH_2)_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	H_2O		
1	25.02	38.51	6.41	30.06	$\{CO(NH_2)_2\}/\{H_2O\}$	1.28112
3	27.79	38.57	3.70	29.94	$\{CO(NH_2)_2/H_2O\}$	1.28824
4	23.21	43.15	3.70	29.94	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.77522
2	23.39	40.14	6.41	30.06	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.77812
6	27.85	39.87	2.28	30.00	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.07600
7	24.61	43.18	2.21	30.00	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.07367
s_{1a}	4.05	54.37	5.63	35.95	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.14075
s_{1b}	4.05	41.39	18.61	35.95	$\{CO(NH_2)_2/H_2O\}$	1.03475
s_{2a}	7.40	52.21	4.29	36.10	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.09862
s_{2b}	7.40	43.13	13.37	36.10	$\{CO(NH_2)_2/H_2O\}$	0.99149
s_{3a}	11.60	50.69	3.24	34.47	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.07033
s_{3b}	11.60	41.48	12.45	34.47	$\{CO(NH_2)_2/H_2O\}$	0.90037
s_{4a}	16.30	47.88	2.93	32.89	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.05956
s_{4b}	16.30	40.59	10.22	32.89	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.82517
s_{5a}	40.08	5.30	10.73	43.89	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.05956
s_{5b}	30.87	5.30	19.94	43.89	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.62757
s_{6a}	38.65	13.77	6.85	40.73	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.05956
s_{6b}	28.24	13.77	17.26	40.73	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.51817
s_{7a}	33.38	24.84	4.62	37.16	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.05956
s_{7b}	27.68	24.84	10.32	37.16	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.44645
s_{8a}	33.43	32.48	2.58	31.51	$\{(NH_4)_2HPO_4/H_2O\}$	0.05956
s_{8b}	23.79	32.48	12.22	31.51	$\{(NH_4)_2SO_4/H_2O\}$	0.37178

Изогидрические разрезы 5–6 и 7–8 представляли собой сечения типа «вода – три соли», т.к. приготовление сечений на основе раствора сульфата аммония или карбамида невозможно из-за превышения содержания данных компонентов в ИСК их растворимости при 25 °С.

Полученные зависимости показателя преломления от концентрации компонентов позволили установить составы реперных точек, лежащих на границах нонвариантной области (табл. 1). По составам реперных точек вычислены основные коэффициенты, равные отношению концентрации того компонента, который отсутствует в данной фазе на данной грани, к воде.

Равенство основных коэффициентов всех реперных точек, на каждой грани нонвариантной области, вычисляли средние значения коэффициентов и состав трехкратно насыщенного раствора системы $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ – H_2O 25 °С [1-4].

Для выяснения состава твердых фаз, равновесных тройному эвтоническому раствору, анализировали значения основных коэффициентов. Их равенство (в пределах нескольких сотых единиц) доказывает, что предельные ноды исходят из вершин составов солевых компонентов и в системе отсутствуют другие твердые фазы (кристаллогидраты, химические соединения, твердые растворы) [2].

Исследование линий моновариантных равновесий

После нахождения состава трехкратно насыщенного раствора исследуются линии монориантного равновесия системы. Для этого определяют условные нонвариантные растворы, которые являются точками на линиях моновариантных равновесий. Для нахождения данных растворов изучают тройные системы типа «раствор соли – две другие соли». Концентрация раствора соли зависит от количества исследуемых сечений и от насыщенности тройного эвтонического раствора данной солью.

Изучались линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации карбамида и гидрофосфата аммония, и сульфата и гидрофосфата аммония разрезами типа «две соли – раствор третьей соли». Для оптимального определения характера поведения каждой линий было исследовано по четыре разреза. ИСК были приготовлены на основе растворов $(NH_4)_2SO_4$ и $CO(NH_2)_2$ с содержанием 10.13, 17.01, 25.17, 33.14 и 10.77, 25.26, 40.06, 50.76% соответственно. В данных разрезах изучались изогидрические сечения с содержанием раствора соли 35.95, 36.10, 34.47, 32.89 и 43.89, 40.73, 37.16, 31.51% соответственно.

После приготовления ИСК термостатировали при 25±0.1 °С до установления равновесия и снимали показатель преломления предельно насыщенных растворов. Затем строили зависимость показателя преломления от концентрации одного из компонентов и определяли реперные точки условно нонвариантного раствора. По полученным составам реперных точек вычисляли условно нонвариантный раствор, который располагается на линии моновариант-

ного равновесия системы (табл. 2). По принципу непрерывности и соответствия [3] были построены линии совместной кристаллизации $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ – $CO(NH_2)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$ – $CO(NH_2)_2$ (рис. 2). Совокупность координат точек линий моновариантного равновесия, эвтоник тройных оконтуривающих систем и эвтоники этой четверной системы была обработана методом главных компонент (с вращением факторов [6]), полученные результаты – неплоскостность этой совокупности точек в 1.16% соответствует обнаруженной ранее закономерности о плоскостности составов нонвариантной точки и линий моновариантного равновесия, выраженных в % мас. (об этом коллигативном свойстве многократных насыщенных растворов см. [5; 6]).

Таблица 2.

Фазовые равновесия в системе $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С.

Точки	Состав ИСК, % мас.				Твердая фаза
	$(NH4)_2SO_4$	$CO(NH_2)_2$	$(NH_4)_2HPO_4$	H_2O	
e_1	24.98	42.23	-	32.79	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2SO_4$
e_3	-	46.87	9.90	43.23	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
e_6	32.53	-	16.21	51.26	$(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$
E	24.76	40.96	2.39	31.89	$(NH_4)_2SO_4$+$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_1	4.66	47.56	6.47	41.31	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_2	8.14	47.44	4.72	39.71	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_3	12.77	45.69	3.57	37.97	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_4	17.58	43.78	3.16	35.47	$CO(NH_2)_2$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_5	34.00	5.84	11.82	48.34	$(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_6	31.52	15.37	7.65	45.47	$(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_7	29.35	26.34	4.90	39.41	$(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$
S_8	26.33	35.95	2.86	34.87	$(NH_4)_2SO_4$+$(NH_4)_2HPO_4$
a_1	6.44	7.20	29.28	57.09	$(NH_4)_2HPO_4$
a_2	6.27	14.56	23.51	55.65	$(NH_4)_2HPO_4$
a_3	5.98	23.26	17.73	53.03	$(NH_4)_2HPO_4$
a_4	5.68	30.19	13.73	50.39	$(NH_4)_2HPO_4$
a_5	5.22	38.85	9.68	46.26	$(NH_4)_2HPO_4$
b_1	11.55	6.45	25.63	56.37	$(NH_4)_2HPO_4$
b_2	11.31	11.76	21.72	55.21	$(NH_4)_2HPO_4$
b_3	11.00	17.31	18.03	53.67	$(NH_4)_2HPO_4$
b_4	10.53	24.15	13.91	51.41	$(NH_4)_2HPO_4$
b_5	9.91	31.37	10.37	48.35	$(NH_4)_2HPO_4$
b_6	9.13	39.03	7.30	44.54	$(NH_4)_2HPO_4$
c_1	18.30	6.38	20.92	54.40	$(NH_4)_2HPO_4$
c_2	17.74	13.43	16.08	52.74	$(NH_4)_2HPO_4$
c_3	16.89	21.22	11.67	50.21	$(NH_4)_2HPO_4$
c_4	15.68	29.35	8.36	46.61	$(NH_4)_2HPO_4$
c_5	14.25	37.86	5.52	42.36	$(NH_4)_2HPO_4$
d_1	25.43	8.56	14.70	51.31	$(NH_4)_2HPO_4$
d_2	23.91	16.89	10.95	48.25	$(NH_4)_2HPO_4$
d_3	22.07	25.96	7.44	44.53	$(NH_4)_2HPO_4$
d_4	20.04	34.88	4.66	40.43	$(NH_4)_2HPO_4$

Исследование поверхности кристаллизации

Завершающим этапом исследования системы $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С являются установления поверхностей кристаллизации компонентов системы. В данной системе поверхности кристаллизации карбамида и сульфата аммония незначительны, т.к. они оказывают сильное высаливающее действие на гидрофосфат аммония. Для описания поверхности кристаллизации гидрофосфата аммония изучена растворимость данного компонента в сечениях типа «соль – раствор двух солей». Геометрически эти разрезы на изотерме растворимости представляют собой разрезы, построенные по трем точкам: вершина гидрофосфата аммония, вершина карбамида и точке на стороне сульфат аммония – вода, в зависимости от концентрации последнего. Для изучения поверхности кристаллизации гидрофосфата аммония применялись те же растворы сульфата аммония, которые использовались для приготовления ИСК изучения линии моновариантного равновесия совместной кристаллизации карбамида и гидрофосфата аммония. Изучение растворимости в разрезах такого типа позволило изучить составы, расположенные на поверхности кристаллизации гидрофосфата аммония (табл. 2). По полученным данным были построены проекции поверхности кристаллизации компонентов системы $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С на солевое основание (рис 2).

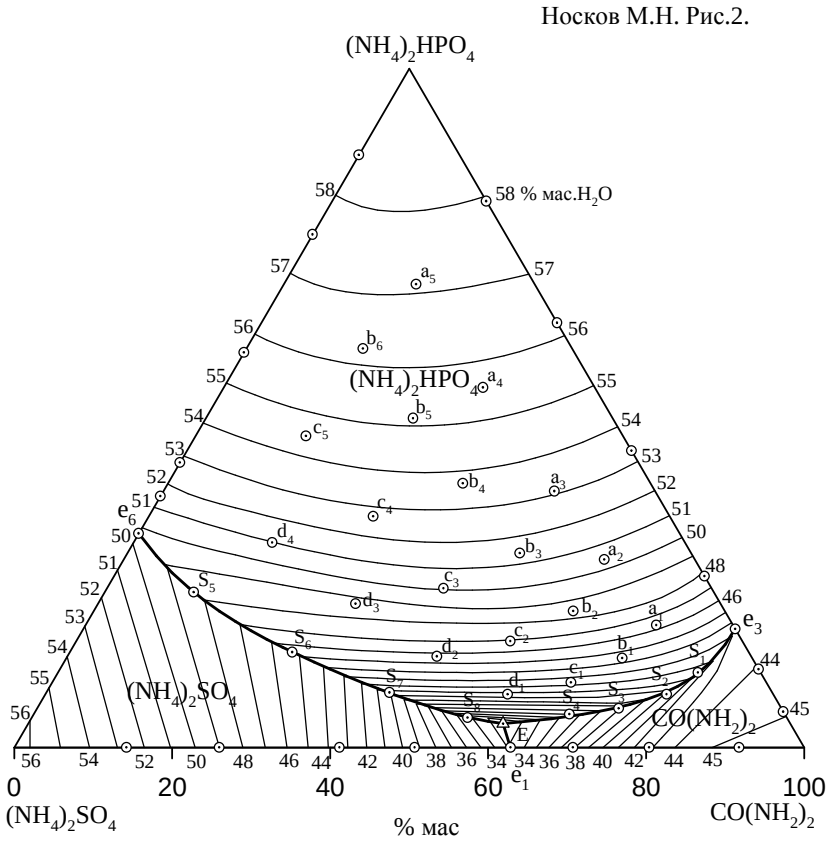

Рис. 2. Перспективная проекция состояния системы $(NH_4)_2SO_4$ –$CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С.

ВЫВОДЫ

1. Впервые были изучены оконтуривающие тройные системы $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O и $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С.
2. Изучены изогидрические сечения, позволившие вычислить составы реперных точек и определить составы фаз, участвующих в нонвариантном равновесии системы $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С. Установлено отсутствие кристаллизации новых твердых фаз.
3. Изучены линии моновариантных равновесий.
4. Проверено коллигативное свойство многократно насыщенных растворов, выражающееся в плоскостности точек составов жидких фаз, участвующих в нон- и моновариантных равновесиях (мера неплоскостности составила 1.16%).
5. Изучены поверхности кристаллизаций компонентов системы, определены изогидрические линии на них.
6. Показана возможность применения оптимизированного метода сечений для водно-солевых систем с ярко выраженным высаливанием одного из компонентов и образованием эвтонических растворов, состав которых находится вблизи грани составов оконтуривающей системы.

Список литературы

1. Айвазян С.А., Мхтитарян В.С. Основы эконометрики. - М. : Юнити, 2001. — 656 с.
2. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. и др. // Определение составов тройного нонвариантного раствора и его насыщающих равновесных твердых фаз в системе $NH_4H_2PO_4$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – NH_4Cl – H_2O при 25 °С // Вестник ТГТУ. - 2010. - Т. 16, № 4. - С. 863-869.
3. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. Патент России № 2 421 721. 20.06.11. Бюл. № 17.
4. Носков М.Н., Мазунин С.А. Фазовые равновесия в тройных системах $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O, $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O, $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O при 25 °С // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. - URL: http://www.science-education.ru/103-6292.
5. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности координат точек моно- и нонвариантных равновесий в 4-х и более компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 3. - С. 152-154.
6. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности моно- и нонвариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // Журнал общей химии. – 2012. - Т. 82, № 2. - С. 202–204.

Рецензенты:
Мазунин Сергей Александрович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии химического факультета ПГНИУ, г. Пермь.
Кудряшова Ольга Станислава, доктор химических наук, профессор, зав. НИУ химии ПГНИУ, г. Пермь.