УДК 544.344.3

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 °C

Носков М.Н., Мазунин С.А.

ГОУ 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 при 25 °C в тройных водно-солевых системах, содержащих карбамид и следующие соли аммония: сульфат, гидрофосфат и хлорид. Система $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O имеет простой эвтонический тип, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантном равновесии, изучены линии моновариантных равновесий. Система $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O имеет простой эвтонический тип, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантном равновесии, изучены линии моновариантных равновесий. В системе $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O образуется инконгруэнтно растворимое химическое соединение состава $NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантных перитоническом и эвтоническом равновесиях, изучены линии моновариантных равновесий. Полученные данные могут быть использованы в качестве справочных или для выбора оптимальных составов жидких удобрений.

Ключевые слова: тройные водно-солевые системы, оптимизированный метод сечений, фазовые равновесия, инконгруэнтное соединение.

PHASE BALANCE IN THREEFOLD SYSTEMS $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O, $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O, $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O AT 25°C

Noskov M.N., Mazunin S.A.

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 investigated phase equilibria at 25°C in ternary water-salt systems containing urea and ammonium salts of the following: sulfate, phosphate and chloride. The system $CO(NH_2)_2$ - $(NH_4)_2SO_4$ - H_2O at 25 °C has a simple evtonic type studies established the compositions of phases involved in the nonvariant equilibria, studied lines of univariant equilibria. The system $CO(NH_2)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - H_2O at 25°C has a simple evtonic type studies established the compositions of phases involved in the nonvariant equilibria, studied lines of univariant equilibria. In the system $CO(NH_2)_2$ - NH_4Cl - H_2O at 25°C is formed incongruently soluble compound of $NH_4Cl \cdot CO\ (NH_2)_2$, the studies established the compositions of phases involved in the nonvariant equilibria peritonicheskom and evtonic, studied lines of univariant equilibria. The data obtained can be used as reference or to select the optimum compositions of liquid fertilizer.

The key words: the threefold water-salt systems, the optimized method of sections, phase balance, inkongruentny connection.

Введение

Исследование фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах целесообразно проводить комбинированным методом и оптимизированным методом сечений [1–5]. Ниже приведены результаты применения оптимизированного метода сечений для исследования тройных водно-солевых систем, содержащих карбамид и сульфат, гидрофосфат, хлорид аммония при 25 °C.

Экспериментальная часть

Для исследования использовались карбамид, соли аммония марки «ХЧ», дистиллированная вода. Термостатирование проводилось при помощи термостата, марки WiseCircu с погрешностью ±0.1 °С, показатель преломления измерялся на рефрактометре ИРФ − 454 Б2М с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ единиц.

Изучение фазовых равновесий в системе $CO(NH_2)_2 – (NH_4)_2SO_4 – H_2O$

В литературе имеются данные о растворимости в системе при 30 °С [5]. Для определения точек на границах нонвариантной области изучались изогидрические разрезы с содержанием воды 28.11 и 20.00% мас. (1–2, 3–4 соответственно, рис. 1). Определение реперных точек на канодах позволило вычислить основные коэффициенты, состав нонвариантного раствора и твердых фаз, его насыщающих. Линия моновариантных равновесий карбамида и жидкой фазы изучалась при помощи сечений, составленных растворами сульфата аммония, содержащих (% мас.) 8.80, 20.81, 32.44 (7, 6, 5 соответственно, рис. 1), и кристаллами карбамида. Изучение линии моновариантного равновесия сульфата аммония и жидкой фазы производилось на основе растворов, содержащих (% мас.): $CO(NH_2)_2$ – 11.36, 21.26, 34.80 и 44.03 (8, 9, 10, 11 соответственно, рис. 1), к которым добавлялись кристаллы сульфата аммония.

Результаты исследований приведены на рис. 1 и сведены в табл. 1.

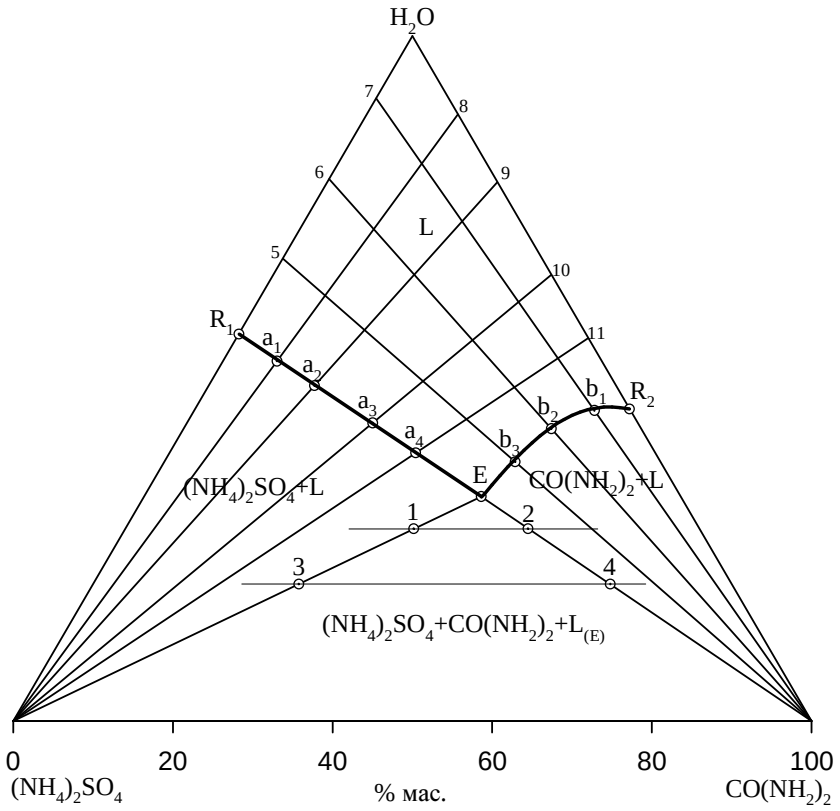

Рис. 1. Система $CO(NH_2)_2 – (NH_4)_2SO_4 – H_2O$ при 25 °С.

Изотерма растворимости системы имеет простой эвтонический тип. Равенство основных коэффициентов (табл. 1, рис. 1) свидетельствует, что эвтонический раствор насыщен относительно карбамида и сульфата аммония.

Изучение фазовых равновесий в системе $CO(NH_2)_2 – (NH_4)_2HPO_4 – H_2O$

Данные о растворимости в системе не обнаружены, изотерма исследована впервые. Для определения нонвариантной области изучали изогидрические сечения с содержанием воды % мас. 38.11 и 33.49 и сечение («прокол») на основе раствора гидрофосфата аммония 35.08% мас. и карбамида. Определены реперные точки на предельных нодах, вычислены основные коэффициенты, по которым определен состав нонвариантного раствора системы. Изучены линии моновариантного равновесия карбамида и гидрофосфата аммония, сечениями с содержанием % мас.: $(NH_4)_2HPO_4$ – 6.13 и 12.80 (6, 5, рис. 2) $CO(NH_2)_2$ – 12.43, 22.50, 32.99, 45,19 (7, 8, 9, 10 соответственно, рис. 2).

Таблица 1 – Фазовые равновесия в системе $CO(NH_2)_2 – (NH_4)_2SO_4 – H_2O$ при 25 °С

Точки	Реперные точки, % мас.			Формула	Основные коэффициенты
	$(NH_4)_2SO_4$	$CO(NH_2)_2$	H_2O		
1	35.78	36.11	28.11	$\{CO(NH_2)_2\}/\{H_2O\}$	1,284596
3	54.21	25.79	20.00	$\{CO(NH_2)_2\}/\{H_2O\}$	1,289500
2	21.45	50.44	28.11	$\{(NH_4)_2SO_4\}/\{H_2O\}$	0,763074
4	15.20	64.80	20.00	$\{(NH_4)_2SO_4\}/\{H_2O\}$	0,760000
Точки	Состав жидкой фазы, % мас.			Твердая фаза	
	$(NH_4)_2SO_4$	$CO(NH_2)_2$	H_2O		
R_1	43.46	-	56.54	$(NH_4)_2SO_4$	
a_1	40.66	6.74	52.60	$(NH_4)_2SO_4$	
a_2	37.75	13.23	49.02	$(NH_4)_2SO_4$	
a_3	33.20	23.25	43.55	$(NH_4)_2SO_4$	
a_4	29.98	30.83	39.19	$(NH_4)_2SO_4$	
E	24.98	42.22	32.80	$(NH_4)_2SO_4+CO(NH_2)_2$	
b_3	18.19	43.93	37.88	$CO(NH_2)_2$	
b_2	11.23	46.05	42.72	$CO(NH_2)_2$	
b_1	4.50	50.11	45.39	$CO(NH_2)_2$	
R_2	-	54.40	45.60	$CO(NH_2)_2$	

Изотерма растворимости системы имеет простой эвтонический тип. Равенство основных коэффициентов (табл. 2, рис. 2) свидетельствует, что эвтонический раствор насыщен относительно карбамида и гидрофосфата аммония.

Изучение фазовых равновесий в системе $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O

В литературе имеются данные о растворимости в системе при 15 и 30 °С [5]. Компоненты системы образуют инконгруэнтное соединение состава $NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$. Для определения нонвариантных областей изучались изогидрические разрезы с содержанием воды 22.60, 17.16 и 31.76% мас. и сечение («прокол») на основе раствора карбамида с концентрацией 51.92% мас. и кристаллов хлорида аммония. Определены реперные точки на предельных нодах и основные коэффициенты, вычислен состав перитонического и эвтонического нонвариантного раствора. Изучены линии моновариантного равновесия хлорида аммония, соединения и карбамида. Сечения, для нахождения линий моновариантного равновесия, готовились на основе растворов, с содержанием % мас.: NH_4Cl – 10.30, 20.60 (11, 10, соответственно, рис. 3); $CO(NH_2)_2$ – 10.32, 21.70, 34.01, 43,58, 49.89, 51.92 (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 соответственно, рис. 3); 9.96 – NH_4Cl, 50.78 – $CO(NH_2)_2$, 39.27 – H_2O (19 соответственно, рис. 3). Для наших исследований соединение хлорида аммония и карбамида было предварительно синтезировано.

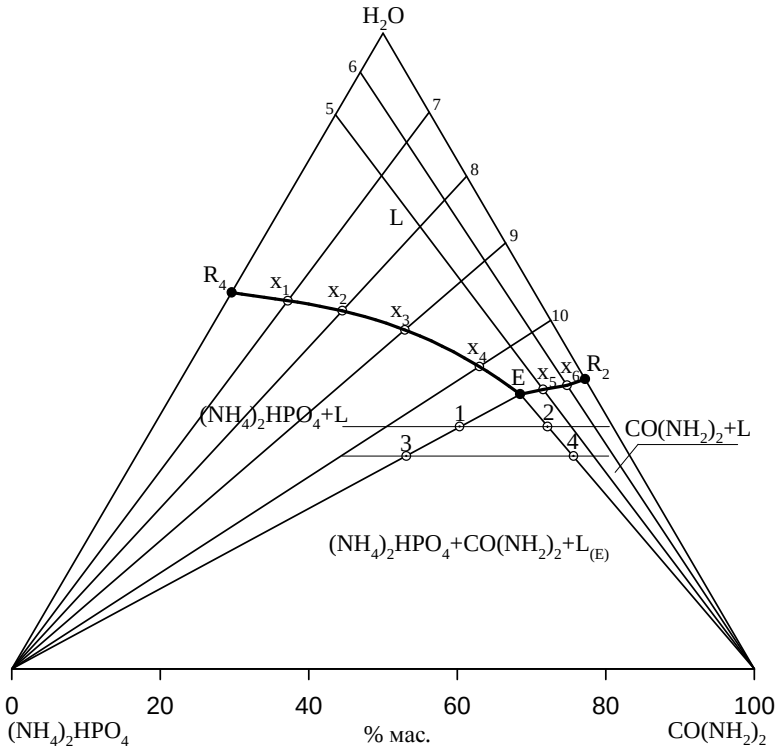

Рис. 2. Система $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С.

Таблица 2 – Фазовые равновесия в системе $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O при 25 °С

Точки	Реперные точки, % мас.			Формула	Основные коэффициенты
	$(NH_4)_2HPO_4$	$CO(NH_2)_2$	H_2O		

1	20.61	41.25	38.14	$\{CO(NH_2)_2\}/\{H_2O\}$	1,08146
3	30.11	36.40	33.49	$\{CO(NH_2)_2\}/\{H_2O\}$	1,08689
2	8.80	53.09	38.11	$\{(NH_4)_2HPO_4\}/\{H_2O\}$	0,23091
4	7.61	58.90	33.49	$\{(NH_4)_2HPO_4\}/\{H_2O\}$	0,22723
E	**9.90**	**46.87**	**43.23**		
Точки	Состав жидкой фазы, % мас.			Твердая фаза	
	$(NH_4)_2HPO_4$	$CO(NH_2)_2$	H_2O		
R_4	40.77	-	59.23	$(NH_4)_2HPO_4$	
x_1	33.85	8.22	57.93	$(NH_4)_2HPO_4$	
x_2	27.31	16.36	56.33	$(NH_4)_2HPO_4$	
x_3	20.39	26.26	53.35	$(NH_4)_2HPO_4$	
x_4	13.23	39.21	47.56	$(NH_4)_2HPO_4$	
E	9.90	46.87	43.23	$(NH_4)_2HPO_4+CO(NH_2)_2$	
x_5	6.46	49.57	43.97	$CO(NH_2)_2$	
x_6	2.91	52.47	44.62	$CO(NH_2)_2$	
R_2	-	54.40	45.60	$CO(NH_2)_2$	

Изотерма системы имеет две нонвариантные области, помимо областей кристаллизации каждого компонента имеется область кристаллизации соединения хлорида аммония и карбамида. С помощью основных коэффициентов определены составы нонвариантных растворов и твердых фаз их насыщающих. Образующееся соединение имеет следующий состав: $NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$.

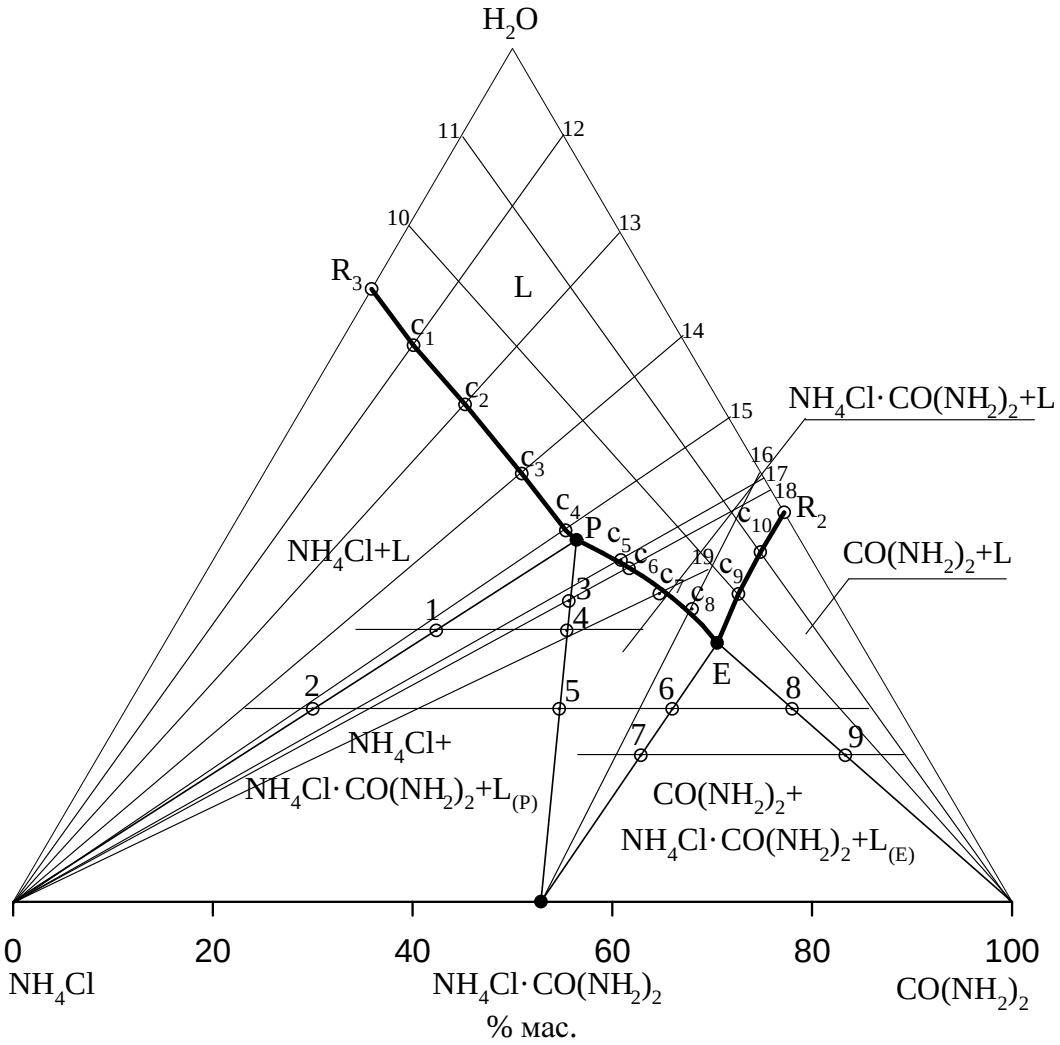

Рис. 3. Система $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O при 25 °С.

Заключение

Оптимизированным методом сечений исследованы фазовые равновесия при 25 °С в тройных водно-солевых системах, содержащих карбамид и следующие соли аммония: сульфат, гидрофосфат и хлорид. Система $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2O имеет простой эвтонический тип, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантном равновесии, изучены линии моновариантных равновесий. Система $CO(NH_2)_2$ – $(NH_4)_2HPO_4$ – H_2O имеет простой эвтонический тип, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантном равновесии, изучены линии моновариантных равновесий. В системе $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O образуется инконгруэнтно растворимое химическое соединение состава $NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$, установлены составы фаз, участвующих в нонвариантных перитоническом и эвтоническом равновесиях, изучены линии моновариантных равновесий. Полученные данные могут быть использованы в качестве справочных или для выбора оптимальных составов жидких удобрений.

Таблица 3 – Фазовые равновесия в системе $CO(NH_2)_2$ – NH_4Cl – H_2O при 25 °С

Точки	Реперные точки, % мас.				Основные коэффициенты
	NH_4Cl	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$	$CO(NH_2)_2$	H_2O	
1	18.25	49.99	-	31.76	1,57383
2	42.00	35.40	-	22.60	1,56621
3	-7.14	71.92	-	35.22	-0,20283
4	-6.56	74.80	-	31.76	-0,20665
5	-4.64	82.04	-	22.60	-0,20545
P	**-8.67**	**66.38**	**-**	**42.28**	
6	-	48.18	29.22	22.60	1,29284
7	-	60.62	22.22	17.16	1,29488
8	-	22.71	54.69	22.60	1,00492
9	-	17.19	65.65	17.16	1,00190
E	**-**	**30.44**	**39.23**	**30.33**	

Точки	Состав жидкой фазы, % мас.			Твердая фаза
	NH_4Cl	$CO(NH_2)_2$	H_2O	
R_3	28.21	-	71.79	NH_4Cl
c_1	27.30	7,50	65.20	NH_4Cl
c_2	25.60	16.14	58.26	NH_4Cl
c_3	23.98	25.85	50.17	NH_4Cl
c_4	22.92	33.59	43.49	NH_4Cl
P	22.61	35.11	42.28	$NH_4Cl+NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$
c_5	19.12	40.85	40.03	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$
c_6	18.80	42.16	39.04	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$
c_7	17.25	46.67	36.08	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$
c_8	14.88	50.84	34.28	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$
E	14.34	55.33	30.33	$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2+CO(NH_2)_2$
c_9	9.35	54.60	36.05	$CO(NH_2)_2$
c_{10}	4.70	54.36	40.94	$CO(NH_2)_2$
R_2	-	54.40	45.60	$CO(NH_2)_2$

Список литературы

1. Мазунин С.А., Кистанова Н.С., Фролова С.И. Физико-химический анализ. Планирование химического эксперимента. Синтез неорганических соединений : практ. и лаборатор. работы / Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2010. – Ч. 1. – Двух- и трехкомпонентные водно-солевые системы. – 225 с.
2. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С. 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 Тамбовского университета. Серия «Естественные и технические науки». – 2010. – Вып. 2. – С. 2079-2082.
3. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. : Патент России № 2 416 790. 20.04.11, Бюл. № 11.

4. Мазунин С.А., Фролова С.И., Кистанова Н.С. : Патент России № 2 421 721. 20.06.11, Бюл. № 17.
5. Сулайманкулов К., Абыкеев К., Мурзуибраимов Б., Ногоев К. Атлас диаграмм растворимости тройных водно-солевых карбамидных систем. – Фрунзе, 1980. – С. 24, 25, 28.

Рецензенты:

Дегтев М.И., д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.

Кудряшова О.С., д.х.н., профессор, зав. НИО химии ЕНИ ПГНИУ, г. Пермь.