

Isothermes 25°C, des systèmes ternaires limitant le système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O

Néji Bourguiba * et Tahar Jouini

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 6 septembre 1993; accepté le 8 novembre 1993)

Résumé

Toutes les isothermes ternaires limitant le système quaternaire indiqué au titre ont été établies comme première étape de l'étude de ce système à 25°C et 1 bar. Les résultats sont discutés et comparés avec les données bibliographiques lorsqu'elles existent à cette température.

La connaissance de l'isotherme 25°C conjointement à celle établie précédemment à 75°C, permettra d'optimiser les conditions de fabrication d'engrais phosphopotassiques dans l'intervalle 25–75°C.

Système ternaire réciproque anhydre H_2SO_4 – H_3PO_4 – K_2SO_4 – K_3PO_4 . Il est établi pour la première fois. Les phases solides observées sont: $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$, $KHSO_4$, $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, $KH_5(PO_4)_2$, H_3PO_4 et une solution solide de substitution $K_8(H_2PO_4)_{1+x} \cdot (HSO_4)_{7-x}$ $0 \leq x \leq 1$, continue entre les deux compositions limites $KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ et $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$. Dans la région riche en H_2SO_4 une ligne à double saturation en $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ et $KHSO_4$ peut se manifester si H_2SO_4 utilisé n'est pas fraîchement préparé et a eu le temps de fixer de l'eau.

Système ternaire K_3PO_4 – H_3PO_4 – H_2O . La comparaison avec une étude à la même température montre un bon accord dans la région commune explorée, où se manifestent les sels: $KH_5(PO_4)_2$, KH_2PO_4 , $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ et $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Dans la zone riche en H_3PO_4 , un domaine relatif à H_3PO_4 solide est délimité.

Système ternaire K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O . Phases solides: K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$ et $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$. Un phénomène de solubilité rétrograde en fonction de la teneur en eau, déjà observé à 75°C, est de nouveau mis en évidence.

Système ternaire K_2SO_4 – K_3PO_4 – H_2O . Il contient essentiellement K_2SO_4 . Le domaine de $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ se réduit à un point.

Système ternaire H_3PO_4 – H_2SO_4 – H_2O . Phase solide: H_3PO_4 .

* Correspondant (Tel: 512600 poste: 215, Téléc: FACSIT 13162 TN, Téléfax: 885-008).

25°C Isotherms of ternary systems limiting the reciprocal quaternary system H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O

Abstract

The five isotherms limiting the title quaternary system have been investigated as a first step towards the study of this system at 25°C and 1 bar. Results are discussed and compared with bibliographic data, when available at 25°C.

The use of the 25°C isotherm of this system (when completed) and the 75°C isotherm that we have previously reported will lead to the most practical conditions for manufacture of P–K fertilizer.

Anhydrous reciprocal ternary system: H_2SO_4 – H_3PO_4 – K_2SO_4 – K_3PO_4 . Solid phases: $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$, $KHSO_4$, $KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$, $KH_5(PO_4)_2$, H_3PO_4 , and a solid substituting solution $K_x(H_2PO_4)_{1+x}(HSO_4)_{7-x}$, $0 \leq x \leq 1$, continuous between limiting compositions $KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$ and $KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4$. In the region near pure H_2SO_4 , a double salt line ($KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ and $KHSO_4$) can occur, if the H_2SO_4 used is not perfectly anhydrous.

Ternary system: K_3PO_4 – H_3PO_4 – H_2O . Our results are in good agreement with a bibliographic data established at 25°C in the range 0–73 wt% H_3PO_4 . For compositions greater than 94.31 wt% H_3PO_4 , a crystallisation field of H_3PO_4 was delimited.

Ternary system: K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O . Solid phases: K_2SO_4 , $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$, $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$, $KHSO_4$ and $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$. A phenomenon of retrosolubility as function of the water content, similar to the one previously reported at 75°C, was observed.

Ternary system: K_2SO_4 – K_3PO_4 – H_2O . Solid phases: K_2SO_4 and $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$.

Ternary system: H_3PO_4 – H_2SO_4 – H_2O . Only one crystallisation area was observed, corresponding to solid H_3PO_4 .

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'exploration du système quaternaire réciproque H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O , nous avons précédemment établi l'isotherme 75°C [1–3]. Cette étude est poursuivie par l'investigation de l'isotherme 25°C selon le même plan, c'est à dire en commençant par établir les systèmes ternaires limites, qui font l'objet du présent mémoire.

L'intérêt pour ce système se justifie par son exploitation potentielle dans la fabrication d'engrais phosphopotassiques, comme il a été précisé dans nos précédents articles.

La connaissance des isothermes à des températures différentes 25 et 75°C, permettrait d'optimiser un éventuel procédé de fabrication.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le mode de représentation, les modes opératoires et les produits utilisés en particulier la préparation de l'acide sulfurique anhydre à partir de l'acide de Nordhausen ($H_2SO_4 + SO_3$), ont été précédemment décrits [2, 3].

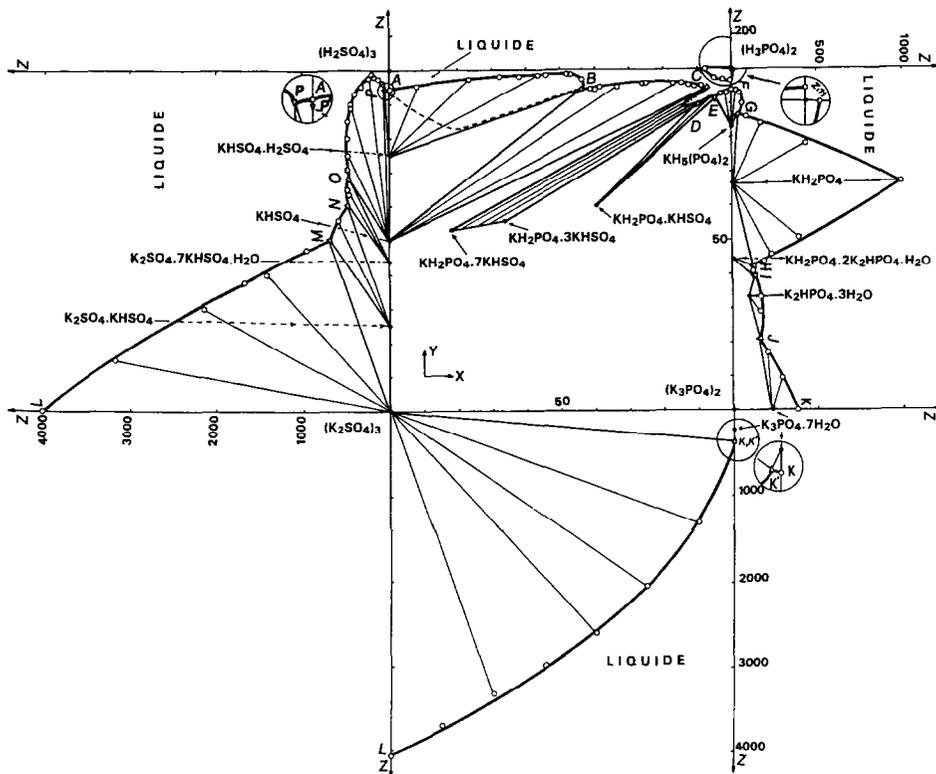


Fig. 1. Isothermes 25°C, des systèmes ternaires limitant le système quaternaire réciproque: H₂SO₄-H₃PO₄-K₂SO₄-K₃PO₄-H₂O, rabattus dans le carré de base.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les systèmes ternaires limites étudiés sont présentés à la Fig. 1. Les coordonnées des points représentatifs des invariants ternaires isothermes et les phases solides en équilibre sont rassemblés au Tableau 1.

Isotherme 25°C du système ternaire réciproque anhydre H₂SO₄-H₃PO₄-K₂SO₄-K₃PO₄

Ce système n'a fait l'objet d'aucune étude à 25°C. Il est représenté à l'intérieur du carré de la Fig. 1.

Les phases solides caractérisées sont: KHSO₄ · H₂SO₄, KHSO₄, KH₂PO₄ · KHSO₄, KH₅(PO₄)₂, H₃PO₄ et une solution solide de substitution K₈(H₂PO₄)_{1+x}(HSO₄)_{7-x} 0 ≤ x ≤ 1, continue entre les deux compositions limites KH₂PO₄ · 7KHSO₄ et KH₂PO₄ · 3KHSO₄ dont les diagrammes de poudre indexés ont été publiés [2].

A la température de 25°C les difficultés expérimentales, déjà signalées au cours de l'établissement de l'isotherme 75°C, sont plus accentuées du fait de

TABLEAU 1

Coordonnées des points représentatifs des invariants ternaires dans les isothermes 25°C, des systèmes ternaires limitant le système quaternaire réciproque: H^+ , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , H_2O

Points invar.	Composition pondérale				Janecke			Phases solides en équilibre		
	$K_2O/\%$	$P_2O_5/\%$	$SO_3/\%$	$H_2O/\%$	X	Y	Z			
Système: $H_2SO_4-H_3PO_4-K_2SO_4-K_3PO_4$										
B	6,97	31,22	41,85	19,96	55,77	93,74		$KHSO_4 \cdot H_2SO_4 + KHSO_4$		
C	7,98	59,95	08,81	23,26	92,00	93,85		$KHSO_4 + KH_2PO_4 \cdot 7KHSO_4$		
D	13,07	55,79	10,14	21,00	90,29	89,37		$KH_2PO_4 \cdot 3KHSO_4 + KH_2PO_4 \cdot KHSO_4$		
E	11,12	60,87	05,70	22,31	94,75	91,30		$KH_2PO_4 \cdot KHSO_4 + KH_5(PO_4)_2$		
Système: $K_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$										
G	14,33	54,00		31,67	86,67	33,78		$KH_5(PO_4)_2 + KH_2PO_4$		
H	35,68	30,60		33,72	41,40	124,2		$KH_2PO_4 + KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$		
I	36,21	30,00		33,79	39,36	128,4		$KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O + K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$		
J	40,64	25,88		33,48	21,10	159,5		$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O + K_3PO_4 \cdot 7H_2O$		
Système: $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$										
P	4,87		70,25	24,88	94,11	31,66		$KHSO_4 \cdot H_2SO_4 + KHSO_4$		
O	10,20		27,35	62,45	68,34	473,2		$KHSO_4 + K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$		
N	12,44		26,66	60,90	60,37	477,4		$K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 \cdot KHSO_4$		
M	12,25		21,05	66,70	50,60	678,7		$K_2SO_4 \cdot KHSO_4 + K_2SO_4$		
Système: $K_2SO_4-K_3PO_4-H_2O$										
K	33,84	17,01		49,15	100	380		$K_3PO_4 \cdot 7H_2O + K_2SO_4$		

la plus grande viscosité des solutions. Il est nécessaire de laisser décanter, pendant plus d'une heure les mélanges, avant de pouvoir prélever, au moyen de pipettes à bout filtrant, la solution surnageante.

Signalons que dans le cas où H_2SO_4 n'est pas fraîchement préparé, le tracé P'B en traits sur la Fig. 1 est obtenu au lieu de la courbe de solubilité AB, P' étant la projection sur le carré de base, du point invariant ternaire P appartenant au système $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$. Le tracé P'B représente en fait la projection d'une ligne monovariante correspondant à des solutions à double saturation en $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ et $KHSO_4$. Elle est caractérisée par une cote z en eau faible et se trouve par conséquent à l'intérieur du quaternaire. Cela s'explique par le fait qu'à la suite de la fixation d'eau par H_2SO_4 , le point représentatif du mélange préparé a pris de l'altitude et a pénétré dans un domaine triphasé. La nappe de $KHSO_4 \cdot H_2SO_4$ s'appuie sur la ligne en traits P'B et sur la courbe AB. Elle est très peu distante du plan de base, mais fait partie du diagramme quaternaire dont les résultats seront publiés ultérieurement.

Le tracé des courbes de solubilité CD et DE, a été l'objet d'une attention particulière, pour s'assurer de leurs allures respectives. Les coordonnées des points invariants ternaires correspondants ont été déterminés à partir de plusieurs mélanges où coexistent trois phases en équilibre (liquide invariant et 2 sels), pour confirmer leurs positions.

Système ternaire $K_3PO_4-H_3PO_4-H_2O$, isotherme 25°C

Ce système a fait l'objet de nombreux travaux à différentes températures [4–9]. Il a été, en particulier, étudié en 1954 par Wendrow et Kobe à 0, 25 et 50°C [10]. Nous avons repris cette étude afin de disposer de résultats homogènes, pour représenter le quaternaire et d'explorer la région acide de ce ternaire.

Les phases solides qui se manifestent sont: H_3PO_4 (94,31), $KH_5(PO_4)_2$, KH_2PO_4 (20,32), $KH_2PO_4 \cdot 2K_2HPO_4 \cdot H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (65,28) et $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ (50,81). Les solubilités à 25°C des différents sels congruents, exprimées en gramme de sel anhydre pour 100 g de solution saturée, sont indiquées entre parenthèses. Il est à noter que dans le domaine riche en H_3PO_4 , la viscosité des solutions est très importante et une agitation prolongée (un à plusieurs jours) est nécessaire pour la mise à l'équilibre.

Les résultats de la réf. 10 obtenus à 25°C, utilisant la représentation en triangle, sont reportés sur la Fig. 2, ainsi que nos résultats convertis.

On constate, que dans la partie commune explorée, les mêmes phases solides se manifestent dans les deux cas et que les courbes de solubilité sont pratiquement confondues à l'exception de la portion BC. Dans le domaine acide, se manifeste le solide H_3PO_4 (Pf = 42,35°C).

Du fait de sa grande solubilité son domaine est très réduit, puisque les points représentatifs des solutions sont très proches de celui du solide.

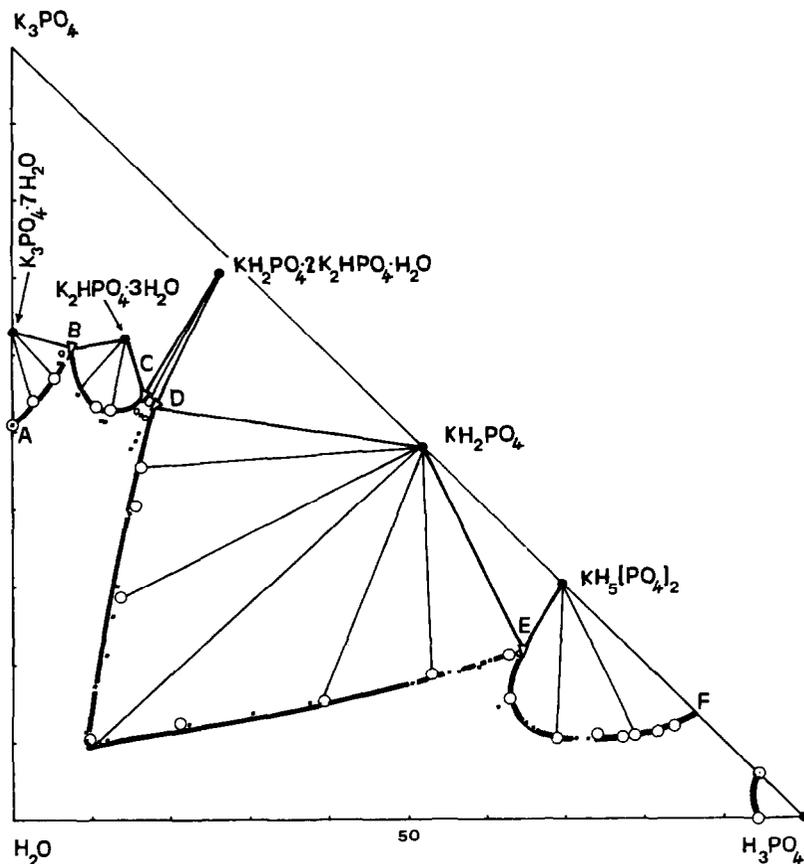


Fig. 2. —, Isotherme 25°C du système ternaire: K_3PO_4 – H_3PO_4 – H_2O (composition pondérale). ····, Isotherme 25°C du même système (Wendrow et Kobe [10]).

Système ternaire K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O , isotherme 25°C

Plusieurs auteurs [11–20] ont étudié ce système à différentes températures. Ces études sont justifiées par son intérêt dans la fabrication d'engrais. Mais on constate un désaccord entre les différents auteurs sur la stoechiométrie de l'une des phases solides signalées. La croissance cristalline de cette phase suivie d'une étude structurale aux rayons X, nous a permis d'attribuer à ce sel la formule $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ [1].

Les résultats de la bibliographie obtenus à la même température de 25°C ont été représentés sur la Fig. 3. La comparaison des deux diagrammes révèle des différences sensibles. En particulier les résultats présentés dans la région voisine de H_2SO_4 sont incohérents: existence d'un domaine de cristallisation de H_2SO_4 , ce dernier étant en même temps situé sur la courbe de solubilité, puisqu'il est liquide à 25°C ($P_f = 10^\circ C$).

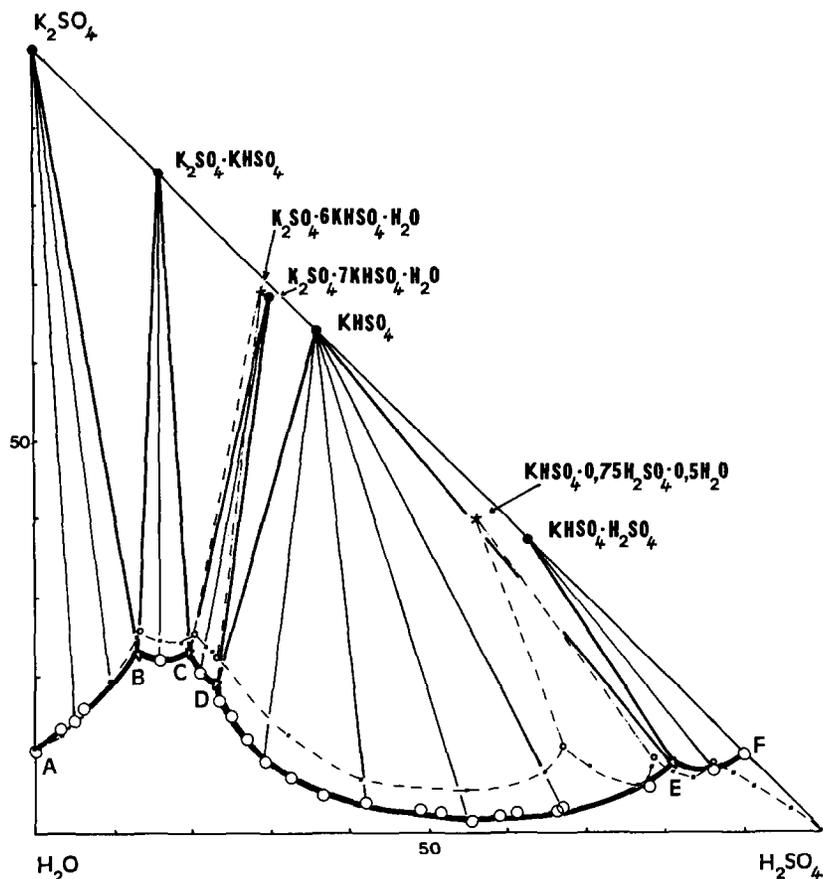


Fig. 3. —, Isotherme 25°C du système ternaire: K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O (composition pondérale). ----, Isotherme 25°C du même système (Storozhenko et Shevchuk [15]).

Soulignons que la courbe de solubilité de $KHSO_4$ présente une allure “tournante”. Elle traduit l’existence d’un phénomène de solubilité rétrograde en fonction de la teneur en eau signalé dans une précédente publication [2].

La solubilité dans l’eau de K_2SO_4 à 25°C est de 10,66 g de sel pour 100 g de solution saturée.

Système ternaire K_3PO_4 – K_2SO_4 – H_2O , isotherme 25°C

Seules deux phases se manifestent: $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ et K_2SO_4 . La courbe de solubilité de ce dernier, très étendue, englobe la presque totalité du diagramme, alors que le domaine de $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ se réduit pratiquement au point K du système binaire K_3PO_4 – H_2O (Fig. 1).

La solubilité de $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ à 25°C est de 50,81 g de sel anhydre pour 100 g de solution saturée.

Ce ternaire ne semble pas avoir été étudié précédemment.

Système ternaire $H_3PO_4-H_2SO_4-H_2O$, isotherme 25°C

A cette température, seule la phase H_3PO_4 se manifeste puisque H_2SO_4 est liquide à 25°C. Sa solubilité dans l'eau est de 94,31 g pour 100 g de solution saturée.

RÉFÉRENCES

- 1 N. Bourguiba et T. Jouini, *C. R. Acad. Sci., Sér. B*, 309 (1989) 1643.
- 2 N. Bourguiba et T. Jouini, *Can. J. Chem.*, 70 (1992) 2197.
- 3 N. Bourguiba et T. Jouini, *Can. J. Chem.*, 71 (1993) 1816.
- 4 E. Janecke, *Z. Phys. Chem.*, 71 (1927) 127.
- 5 J. D'ans et O. Schreiner, *Z. Phys. Chem.*, 75 (1910) 101.
- 6 E.G. Parker, *J. Phys. Chem.*, 18 (1914) 653.
- 7 L.G. Berg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Mat. Estestv. Nauk*, 1 (1938) 161.
- 8 M.I. Ravich, *Kalii U.R.S.S.*, 10 (1936) 33.
- 9 J. Eysseltova, *Solubility Data Ser.*, 31 (1988) 168.
- 10 B. Wendrow et K.A. Kobe, *Chem. Rev.*, 54 (1954) 891.
- 11 M.W. Stortenbeker, *J. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 21 (1902) 399.
- 12 P. Silber et C. Avinens, *C. R. Acad. Sci.*, 257 (1963) 3923.
- 13 C. Avinens, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 262 (1966) 1872.
- 14 J. Balej et Regner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 34 (1969) 2161.
- 15 V.A. Storozhenko et V.G. Shevchuk, *Zh. Neorg. Khim.*, 16 (1971) 235.
- 16 A.W. Frazier, *J. Agric. Food Chem.*, 28 (1980) 461.
- 17 S. Bursa, M. Olzak-Humienik et D. Mozejko-Silewicz, *Pr. Nauk. Politech. Szczecin*, 183 (1982) 89.
- 18 S.V. Buksha, I.D. Sokolov, B.A. Kopylev et Yu.V. Buksha, *Zh. Prikl. Khim.*, 59 (1986) 2255.
- 19 V.T. Orlova, E.A. Konstantinova, Ya.S. Shenkin and I.N. Lepeshkov, *Zh. Neorg. Khim.*, 31 (1986) 3155.
- 20 E.M. Nalivaiko, V.A. Storozhenko et M.K. Prikhod'ko, *Zh. Neorg. Khim.*, 33 (1988) 2158.