

ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 661.717.5:661.152.3:66.061.16

Жидкие комплексные удобрения на основе системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — $(\text{NH}^+\text{HPO}_a - \text{COCNH}_z\text{b} - \text{O}^-)$

Д-р техн. наук О. Б. Дормешкин

Белорусский государственный технологический университет, Минск

E-mail: Dormeshkin@yandex.ru, тел.: +375256979252

Поступила в редакцию 17.09.2015

Работа посвящена исследованию растворимости в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4\text{)jHP04-CO(NH}_2\text{)2-H}_2\text{O}$, включающей основные соли, входящие в состав жидких комплексных удобрений. Полученные результаты позволили обосновать выбор составов жидких удобрений с максимальным содержанием питательных веществ, уравновешенных по основным компонентам.

Ключевые слова: жидкие комплексные удобрения, растворимость, гидрофосфат аммония, дигидрофосфат аммония, карбамид, питательные вещества.

Введение

Одним из наиболее динамично развивающихся сегментов рынка минеральных удобрений являются жидкие удобрения, что обусловлено целым рядом их преимуществ. В настоящее время сельхозпроизводителями создана необходимая инфраструктура, включающая склады, емкостное оборудование и технику для их внесения. Среди актуальных направлений дальнейшего совершенствования производства жидких минеральных удобрений можно выделить, как одну из важнейших, задачу повышения содержания питательных веществ. Однако при разработке технологии жидких комплексных удобрений (ЖКУ) с максимальным содержанием питательных элементов необходимы сведения о взаимной растворимости азот- и фосфорсодержащих компонентов ЖКУ, в частности фосфатов аммония и карбамида.

Растворимость в двойных и тройных системах, включающих указанные соединения, изучена достаточно полно. В частности, име-

ются данные о растворимости в системах, включающих фосфорную кислоту и аммиак или фосфаты аммония: $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$; в системах фосфатов аммония с водой: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HP04—H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{HP04—H}_2\text{O}$ [1–5]. Максимальная растворимость фосфатов аммония достигается при молярном соотношении $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$, близком к 1,5, минимальная — при $\text{NH}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$, равном 1. В присутствии $(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HP04}$ растворимость $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ значительно увеличивается.

Имеется ряд работ, посвященных изучению совместной растворимости фосфатов аммония и карбамида [3, 6–10]. Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—CO(NH}_2\text{)2—H}_2\text{O}$ изучена при 25 °С, а также в интервалах температур от –15,3 до 40 °С и от –17,5 до 120 °С; в системе $(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HP04—CO(NH}_2\text{)2—H}_2\text{O}$ — в интервале температур от –16,6 до 30 °С. По результатам представленных исследований химического взаимодействия между компонентами не обнаружено. Указывается, что растворимость фосфатов аммония в присутствии карбамида уменьшается.

Данных по изучению диаграмм растворимости в четырехкомпонентной системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—(NH}_4\text{)}_2\text{HP04—CO(NH}_2\text{)2—H}_2\text{O}$ в литературе не обнаружено. В работе [9] исследованы ряд физико-химических свойств этой системы, а также системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—}$

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{P}_0^4\text{-H}_2\text{O}$: растворимость, давление пара над растворами, плотность и вязкость. Исследование проведено только для одного состава каждой системы, указанного в виде соотношения $\text{N}:\text{P}_0^5$, равного 1,5:1 и 1:3, соответственно. Данные о соотношении аммонийного и амидного азота не приводятся, а сведения по растворимости даны в пересчете на суммарную концентрацию солей.

Из приведенных литературных данных следует, что сведения о растворимости в многокомпонентных системах, включающих карбамид и фосфаты аммония, либо ограничены узкой областью составов, либо представлены в форме, не дающей информации о растворимости каждого компонента и не позволяющей использовать их для установления оптимальных составов жидких комплексных удобрений на основе карбамида и фосфатов аммония. Меньше всего данных имеется о растворимости в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4\text{-(NH}_4)_2\text{HP}_0^4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$, которая является основой значительной части жидких NP удобрений и составной частью NPK удобрений.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование растворимости в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4\text{-(NH}_4)_2\text{HP}_0^4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ и установление составов жидких комплексных удобрений на основе солей, входящих в эту систему.

Экспериментальная часть

Исследование растворимости проводили при температуре $25 \pm 0,1$ °C в термостатируемом реакторе, объемом 100 мл, снабженном перемешивающим устройством. Навески исходных веществ с точностью до 0,0002 г помещали в реактор, суспензию выдерживали в термостате в течение 2 ч при перемешивании для установления равновесия. Для перемешивания суспензий использовали перемешивающее устройство *IKA RW2Q* (Германия). Поддержание заданного темпе-

ратурного режима осуществляли с использованием термостата жидкостного модели 50К-15/0.05 (Беларусь). Точность регулирования температуры 0,05 °C. По истечении заданного периода времени суспензию расфилтровали. Фильтрат и осадок взвешивали и анализировали на содержание аммонийного азота, фосфора и карбамида. По результатам анализа рассчитывали содержание в растворе и осадке $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и H_2O : в процентах относительно суммы всех компонентов; в процентах относительно суммы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4 + (\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; в граммах и в граммах в расчете на 100 г H_2O . Количество H_2O рассчитывали по разности между массой раствора или осадка и суммарным количеством $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Полученные данные использовали для оценки растворимости $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при их совместном присутствии. Кроме того, для проверки корректности экспериментов рассчитывался баланс по отдельным компонентам.

Для использования полученных данных при разработке рецептур жидких комплексных удобрений рассчитывали суммарное содержание питательных элементов в насыщенных растворах: $N_{\text{обл}} = N(\text{NH}_4) + N(\text{NH}_2) + \text{P}_0^5$, а также молярное соотношение $N(\text{NH}_4):\text{P}$, характеризующее соотношение дигидро- и гидрофосфатов аммония, и массовое соотношение $N \wedge \wedge O_s$, характеризующее марку удобрения.

Растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4\text{-(NH}_4)_2\text{HP}_0^4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ изучена в областях значений молярного соотношения $N(\text{NH}_4):\text{P}$, в растворе, равных 1,1 и 1,25; 1,4...1,5; 1,6 и 1,75, соответствующих молярному соотношению $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4:(\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4$, равному 9:1; 3:1; (1,5-1):1; 1:1,5; 1:3. При соотношении $N(\text{NH}_4):\text{P}$, близком к 1,5, в твердой фазе должна присутствовать смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_0^4 + (\text{NH}_4)_2\text{HP}_0^4$, при соотношении

Таблица 1. Состав насыщенных карбамидсодержащих растворов фосфатов аммония

N(NH ₂):P, мол. соотн.	Состав насыщенного раствора				Состав твердой фазы
	% (мас.)				
	CO(NH ₂) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	(ГШ ⁴ ШР ⁰⁴)	H ₂ O	
1,099	0	27,44	3,46	69,10	NH ₄ H ₂ PO ₄
1,079	19,75	20,76	2,04	57,45	
1,079	46,48	14,16	1,40	37,96	NH ₄ H ₂ PO ₄ + CO(NH ₂) ₂
1,231	9,61	24,89	8,60	56,90	NH ₄ H ₂ PO ₄
1,260	18,05	21,39	8,63	51,93	
1,260	40,53	15,81	6,38	37,28	NH ₄ H ₂ PO ₄ + CO(NH ₂) ₂
1,472	0	29,54	30,32	40,14	NH ₄ H ₂ PO ₄ + (Na ₂) ₂ HPO ₄
1,500	8,44	24,04	27,59	39,93	
1,485	16,35	21,58	23,35	38,72	
1,439	24,51	20,29	18,19	37,01	
1,406	30,22	18,65	14,61	36,52	
1,397	33,66	18,20	13,74	34,40	NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + CO(NH ₂) ₂
1,601	10,11	16,03	27,70	46,16	(NH ₄) ₂ HPO ₄
1,597	19,55	12,81	21,77	45,87	
1,597	41,21	6,24	10,59	41,96	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + CO(NH ₂) ₂
1,752	0	10,87	37,86	51,27	(NH ₄) ₂ HPO ₄
1,731	17,51	8,11	25,32	49,06	
1,692	43,87	3,90	10,07	42,16	
1,763	45,92	2,58	9,55	41,95	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + CO(NH ₂) ₂

ях N(NH₂):P менее 1,5 - NH₄H₂PO₄, при N(NH₄):P, превышающем 1,5, — (NH₄)₂HPO₄. Количество карбамида варьировалось от нуля до его значений, соответствующих содержанию в растворе, насыщенном относительно CO(NH₂)₂.

Химический анализ растворов и осадков на содержание карбамида и фосфора проводили по известным методикам [11] с использованием спектрофотометра *SP* 8001 (Тайвань). Содержание аммонийного азота определяли хлораминовым или формальдегидным методом.

Результаты и их обсуждение

Результаты химического анализа и рассчитанный вещественный состав жидкой фазы представлены в табл. 1. Указанный состав твердой фазы хорошо коррелируется с данными химического анализа осадков.

Анализ полученных данных показывает, что при всех соотношениях значений

N(NH₄):P с ростом содержания карбамида концентрация солей, относительно которых раствор является насыщенным, уменьшается. Поскольку при этом одновременно изменяется удельная доля H₂O в растворе, то более объективную информацию о влиянии карбамида на растворимость фосфатов аммония можно получить, выразив их концентрацию в граммах на 100 г H₂O. Зависимость растворимости фосфатов аммония от содержания карбамида, выраженная в процентах и в граммах на 100 г H₂O, приведена на рис. 1. Область концентраций соответствующих ненасыщенных растворов находится ниже кривых, представленных на рис. 1

Как видно из рисунка, в присутствии карбамида растворимость NH₄H₂PO₄ при соотношениях N(NH₄):P, близких к 1,1 и 1,25, практически не изменяется, в то время как растворимость (NH₄)₂HPO₄ при соотношениях N(NH₄):P, равных 1,6 и 1,75, резко

уменьшается. В растворах, насыщенных по $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с соотношением $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$ в интервале 1,4...1,5, с ростом содержания карбамида растворимость как $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, так и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ уменьшается, но в большей степени $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Кроме того, эти растворы характеризуются наибольшей суммарной растворимостью по сравнению с растворами, насыщенными только одной солью, при равном содержании карбамида, что является очень важным с практической точки зрения получения жидких комплексных удобрений. Следует отметить, что фосфаты аммония в свою очередь также влияют на растворимость карбамида. В насыщенном растворе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при соотношениях $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, близких к 1,1, растворимость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ соответствует его растворимости в воде, в насыщенном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при соотношении $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, равном 1,75, растворимость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ несколько ниже, а в растворе, насыщенном двумя фосфатами аммония, растворимость карбамида заметно уменьшается.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что карбамид оказывает существенное и неоднозначное влияние на растворимость в системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Для сравнения данных, полученных при различных соотношениях $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, следует использовать значения растворимости при одинаковых концентрациях карбамида (изоконцентрах карбамида). Необходимые для этого данные были определены путем интерполяции с использованием графических зависимостей состава растворов от содержания карбамида и соответствующих им

уравнений. Для построения последующих графических зависимостей и диаграммы растворимости использованы экспериментальные данные для растворов, не содержащих $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, карбамидсодержащих растворов, насыщенных по $\text{KH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, и насыщенных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, а также расчетные данные для растворов, содержащих 10, 20 и 30% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Области концентраций ненасыщенных растворов на рис. 2 находятся ниже левых горизонтальных ветвей растворимости и левее правых вертикальных ветвей. Анализ графических зависимостей, представленных на рис. 2, показывает, что с ростом содержания $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворимость $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ существенно увеличивается. Однако в более концентрированном по карбамиду растворе это увеличение проявляется в меньшей степени. В то же время растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

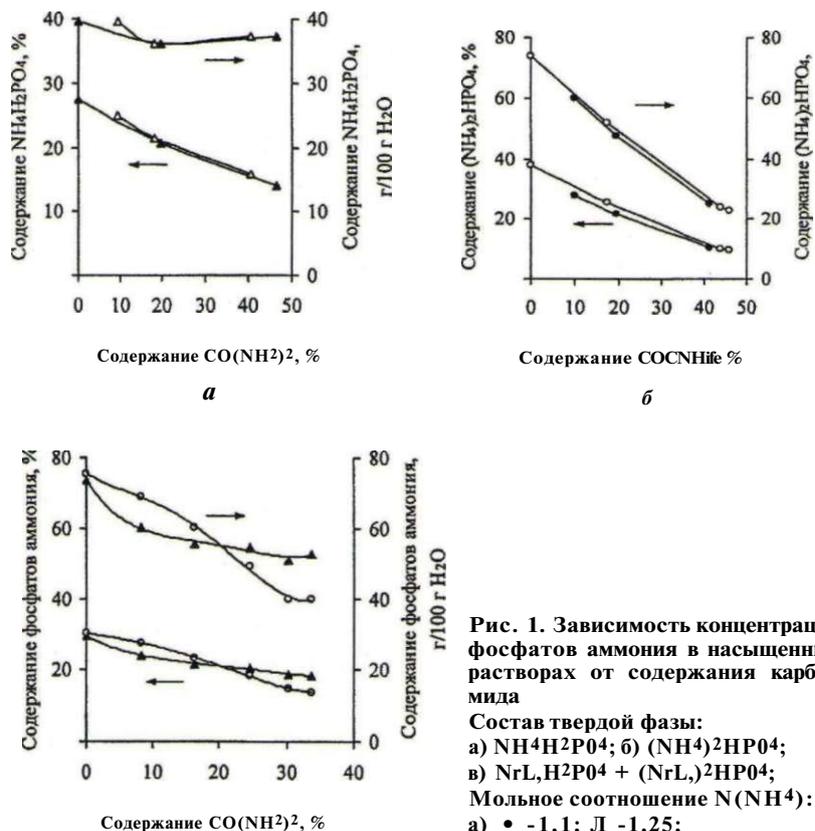


Рис. 1. Зависимость концентрации фосфатов аммония в насыщенных растворах от содержания карбамида
Состав твердой фазы:
а) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; б) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
в) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
Мольное соотношение $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$:
а) • - 1,1; ○ - 1,25;
б) • - 1,6; ○ - 1,75;
в) 1,4-1,5:

с ростом содержания $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ незначительно увеличивается во всем диапазоне изменения концентрации карбамида. Установленное увеличение суммарной растворимости фосфатов аммония в растворах, насыщенных обеими солями, очевидно, связано с этим взаимным влиянием.

Результаты проведенного исследования имеют большое значение при установлении условий получения жидких и суспендированных комплексных удобрений с требуемым соотношением и содержанием питательных элементов.

Как следует из анализа представленных в табл. 2 данных, содержание аммонийного азота в растворах всех составов колеблется от 2 до 10%, причем более высокие значения характерны для растворов, насыщенных по $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при небольшом содержании карбамида. Содержание в жидкой фазе как аммонийного азота, так и фосфора при всех соотношениях $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$ с ростом концентрации карбамида снижается и максимально в области соотношений $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$ от 1,4 до 1,5, соответствующих составу растворов, одновременно насыщенных по $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Содержание P_2O_5 во всех растворах колеблется от 7 до 35%, причем с увеличением содержания карбамида содержа-

Таблица 2. Результаты химического анализа карбамидсодержащих растворов фосфатов аммония

N(NH ₄):P, мол. соотн.	Содержание в насыщенном растворе % (мас.)			
	CO(NH ₂) ₂	N(NH ₄)	P ₂ O ₅	ГРЦ + P ₂ O
1,099	0	4,08	18,79	22,87
1,079	19,75	2,96	13,90	26,07
1,079	46,48	2,02	9,49	33,20
1,231	9,61	4,86	19,98	29,32
1,260	18,05	4,43	17,83	30,68
1,260	40,53	3,28	13,18	35,36
1,472	0	10,03	34,52	44,45
1,500	8,44	8,78	29,66	42,38
1,485	16,35	7,58	25,87	41,08
1,439	24,51	6,33	22,30	40,06
1,406	30,22	5,37	19,36	38,83
1,397	33,66	5,13	18,62	39,45
1,601	10,11	7,83	24,78	37,33
1,597	19,55	6,18	19,60	34,90
1,597	41,21	3,01	9,54	31,77
1,752	0	9,35	27,55	36,90
1,731	17,51	6,36	18,61	33,14
1,692	43,87	2,61	7,82	30,89
1,763	45,92	2,34	6,73	30,49

ние P_2O_5 уменьшается, несмотря на увеличение суммарной растворимости фосфатов аммония. С ростом содержания карбамида общее содержание азота закономерно возрастает. Однако в растворах, насыщенных по карбамиду в интервале соотношений $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$ от 1,4 до 1,5, содержание $\text{N}_{\text{обл}}$

минимально вследствие существенного снижения растворимости карбамида в растворах, насыщенных одновременно по двум солям. Во всех остальных растворах, насыщенных по одной или двум солям фосфатов аммония, но ненасыщенных по карбамиду, содержание максимально в области $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, равной 1,4... 1,5.

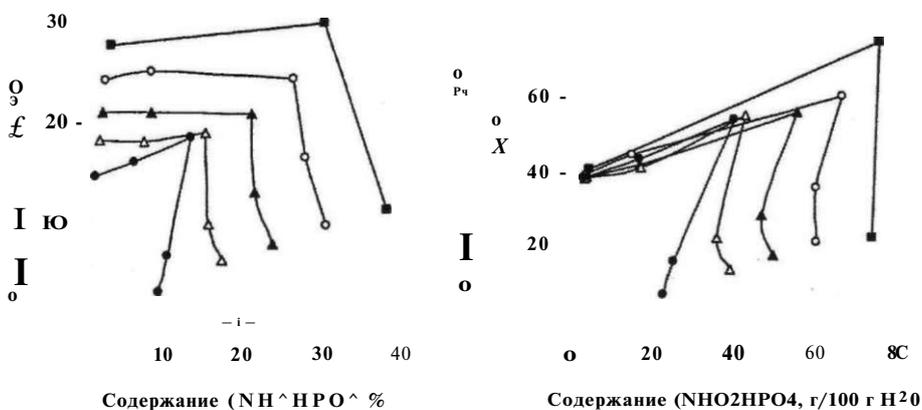


Рис. 2. Изменение взаимной растворимости (концентрации в насыщенных растворах) фосфатов аммония при различном содержании карбамида
Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, %: • — 0; O — 10; A — 20; A — 30; • — насыщенный раствор

Заключение

Результаты выполненного комплекса исследований растворимости в многокомпонентной системе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04 - (\text{NH}_4)_2\text{HP}_04 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ могут быть использованы для определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений различных марок с учетом требований потребителей. В частности, максимальное суммарное значение питательных веществ ($\text{N}^{614} + \text{P}^{205}$) в насыщенных растворах, составляющее 40...45%, достигается при содержании в них карбамида до 25% и соотношении $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$ в интервале от 1,44 (содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$ - 20,29 и $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_04$ - 18,9%) до 1,5 (содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$ - 24,04 и $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_04$ - 27,59%). Получаемые удобрения соответствуют маркам 18:22 и 10:35.

В случае необходимости получения уравновешенных по питательным веществам жидких комплексных удобрений соотношение $\text{N}^{614}:\text{P}^{205}$ должно составлять от 0,88 до 1,12, чему отвечают (в зависимости от содержания карбамида) растворы следующих составов:

- при содержании карбамида 20% и соотношении $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, равном 1,1 (содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$ - 20,7 и $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_04$ - 2,0%), получаемое удобрение соответствует марке 12:14;
- при содержании карбамида 30% и соотношении $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, равном 1,4 (содержа-

ние $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$ - 18,6 и $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_04$ - 14,6%), получаемое удобрение соответствует марке 20:20;

- в насыщенном по карбамиду растворе (33,7%) и соотношении $\text{N}(\text{NH}_4):\text{P}$, равном 1,4 (содержание $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_04$ - 18,2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HP}_04$ - 13,7%), получаемое удобрение соответствует марке 21:19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония: монография. Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т., 2012. 114 с.
2. Бушуев Н.Н., Борисов Д.В., Шаталова Т.Б. Физико-химическое исследование характера распределения примесей между жидкой и твердой фазами при растворении минерального удобрения на основе диаммонийфосфата // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 10. С. 587—593.
3. Справочник по растворимости: в 3 т. / В.Б. Коган и др.; отв. ред. В.В. Кафаров. М.: Л.: АН СССР, 1961-1970.
4. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. М.: Химия, 1982. 264 с.
5. Богдяз А.В. и др. Представление диаграмм растворимости $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в аналитической форме с целью ее использования для математического моделирования процесса нейтрализации фосфорной кислоты // Изв. высш. уч. зав. Сер. химия и хим. технология. 1980. Т. 23. № 7. С. 803—806.
6. Тудоровская Г.Л., Марголис Ф.Г. Физико-химические исследования и методы получения комплексных удобрений с использованием мочевины // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 12. С. 2124-2143.
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. Л.: Химия, 1970. 448 с.
8. Сарбаев А.Н., Малышева Л.С. Термическое разложение ортофосфата карбамида при температурах ниже температуры его плавления // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 12. С. 2764-2766.
9. Сарбаев А.Н. и др. Свойства систем, получаемых в производстве карбамидсодержащих сложных удобрений и кормовых средств // Химическая промышленность. 1978. № 6. С. 433-435.
10. Кочетков В.Н. Производство жидких комплексных удобрений. М: Химия, 1978. 240 с.
11. Винник М. М. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.: Химия, 1975. 218 с.