

УДК 631.84

Маг. В.Г. Карчевская; студ. И.А. Борисевич
Науч. рук. доцент А.Ф. Минаковский;
доцент В.И. Шатило

(кафедра технологии неорганических веществ и общей химической технологии)

ЖИДКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ NR И NPS УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДСОДЕРЖАЩИХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

В последние годы мировое производство жидких комплексных удобрений (ЖКУ) стабильно растет. Продолжаются разработки новых композиций жидких комплексных удобрений на основе растворов мочевины, содержащих несколько питательных элементов.

В Республике Беларусь в настоящее время ОАО «Гродно Азот» в больших масштабах выпускает жидкие азотные удобрения КАС и планирует наращивать их выпуск. Разработка новых видов концентрированных жидких азотсодержащих удобрений, имеющих в своем составе фосфор и серу, позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции и значительно увеличит спрос на нее.

Азотно-фосфорные серосодержащие удобрения являются новым видом ЖКУ. На обедненных серой почвах применение таких удобрений будет способствовать повышению урожайности и улучшению качества сельскохозяйственной продукции, а также снижению использования пестицидов, содержащих серу. Кроме того, фосфатсодержащие растворы обладают ингибирующим действием по отношению к углеродистым сталям, что позволяет предположить, что такие жидкие удобрения будут обладать невысокой коррозионной активностью.

Для разработки расширенного ассортимента жидких удобрений необходимо изучить растворимость систем, содержащих помимо азота и иные питательные элементы, при температурах 0⁰С и более низких.

Так как в литературных источниках данные о растворимости в системах «карбамид-сульфат аммония-дигидрофосфат аммония-вода» и «карбамид-нитрат аммония-дигидрофосфат аммония-вода» при 0⁰С отсутствуют, то целью исследования явилось изучение растворимости в вышеперечисленных четырехкомпонентных водно-солевых системах при 0⁰С.

На первом этапе работы авторами были проведены исследования фазового состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0⁰С. Солевой состав жидкой фазы системы, а также литературные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O при 0°C

Точка	Система	Содержание солевых компонентов в жидкой фазе, масс. %				Состав твердой фазы по данным РФА	Содержание питательных элементов N:P ₂ O ₅ :S % масс. (суммарное содержание)
		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	H_2O		
К	* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	29,5	28,2	-	42,3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	19,7:0:6,8 (26,6)
М	* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	35,9	-	12,3	51,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,3:7,6:0 (25,8)
Н	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	-	37,9	5,7	56,3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8,7:3,5:9,2 (21,4)
Е	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	28,2	28,2	3,6	40,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,6:2,2:6,8 (28,6)
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	34,9	6,3	9,1	49,7	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,7:5,6:1,5 (25,9)
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	33,6	14,0	7,3	45,1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,5:4,5:3,4 (27,4)
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - H_2O	31,7	19,2	5,4	43,7	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	19,5:3,3:4,7 (27,5)
4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	5,5	38,6	5,2	50,7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	11,4:3,2:9,4 (24,0)
5	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	11,1	33,7	4,5	50,7	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12,9:2,8:8,2 (23,8)
6	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O	19,8	29,3	4,3	46,6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16,0:2,7:7,1 (25,7)

* - литературные данные

Изотерма имеет простой эвтонический тип. В тройной точке раствор насыщен относительно всех трех компонентов системы. Установлено отсутствие кристаллизации новых фаз. Как видно из таблицы растворимости жидкая фаза изучаемой системы содержит большое количество воды, что обусловлено относительно низкой растворимостью дигидрофосфата аммония при 0°C .

Наиболее концентрированными жидкими NPS удобрениями в этой системе являются составы соответствующие эвтонической точке Е (марка 19,6:2,2:6,8) и точкам 2 и 3 (марки 19,5:4,5:3,4 и 19,5:3,3:4,7 соответственно). Повышение содержания дигидрофосфата аммония в составе жидких удобрений приводит к значительному увеличению водной координаты, что обуславливает получение разбавленных растворов, которые не могут быть использованы в качестве базовых ЖКУ. Однако данные по растворимости могут быть использованы агропроизводителями при приготовлении растворов низких концентраций с любым соотношением питательных элементов непосредственно перед внесением.

На втором этапе работы авторами была изучена растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C и наряду с литературными данными представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C

Точка	Состав системы	Содержание солевых компонентов в жидкой фазе, масс. %				Состав твердой фазы по данным РФА	Соотношение питательных элементов N:P ₂ O ₅ % масс. (суммарное содержание)
		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NH_4NO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	H_2O		
1	2	3	4	5	6	7	8
К	* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	36,5	45,5	-	18	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3	32,9:0 (32,9)
Н	* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	35,9	-	12,3	51,8	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	16,8:7,6 (24,4)
М	* $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	-	51,2	1,5	47,3	NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	17,9:0,9 (18,8)
Е	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	35,4	43,8	0,7	20,1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	31,9:0,4 (32,3)
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	36,4	5,1	10,4	48,1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	18,8:6,4 (25,2)
2	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	36,0	11,4	9,1	43,5	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20,8:5,6 (26,4)
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$	35,1	16,9	6,9	41,1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	22,3:4,3 (26,6)
4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	10,2	58,0	1,3	30,5	NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	25,1:0,8 (25,9)

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
5	$CO(NH_2)_2$ - $NH_4H_2PO_4$ - NH_4NO_3 - H_2O	14,3	56,4	1,1	28,2	NH_4NO_3 $NH_4H_2PO_4$	26,4:0,7 (27,1)
6	$CO(NH_2)_2$ - $NH_4H_2PO_4$ - NH_4NO_3 - H_2O	18,4	52,3	0,9	28,4	NH_4NO_3 $NH_4H_2PO_4$	26,9:0,6 (27,4)

* - литературные данные

В системе не обнаружено новых кристаллических фаз. Наиболее концентрированными жидкими двухкомпонентными удобрениями в этой системе могут быть выбраны составы точек Е и 6 (таблица 2), которым соответствуют марки 32:0,4 (суммарное содержание питательных элементов 32,4 % масс.) и 27:0,6 (суммарное содержание питательных элементов 27,6 % масс.). В то же время максимальное содержание P_2O_5 в насыщенной по солям жидкой фазе наблюдается в точках N (марка 17:7,5; суммарное содержание питательных элементов 24,5 % масс.), т. 1 (марка 19:6,4; суммарное содержание питательных элементов 25,4 % масс.) и т. 2 (марка 21:5,5; суммарное содержание питательных элементов 26,5 % масс.).

Данные о фазовых равновесиях в изученных системах будут использованы для разработки новых видов и составов жидких NP и NPS удобрений, определения условий их получения и хранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучерявый В.И. Синтез и применение карбамида/ В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев// Изд-во: «Химия», 1953. – С. 28-31.
2. Коган В.Б. Справочник по растворимости тройных многокомпонентных систем/ В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров// Москва: Изд-во Академии наук СССР. 1963, Т. 2. Кн. 1. – С.364.
3. Дашко, Н.С. Перспективные составы серосодержащих жидких азотных удобрений / Н.С. Дашко, А.Ф. Минаковский // Международная междисциплинарная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Science and Scientists”. – Днепропетровск, 2015. – С. 197-200.
4. Дашко, Н.С. Прогнозирование марок серосодержащих жидких азотных удобрений / Н.С. Дашко, Н.И. Зубко, А.Ф. Минаковский // 69-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль, 2016. – С.109-112.