

ВОДОРАСТВОРИМОЕ КОМПЛЕКСНОЕ УДОБРЕНИЕ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ХЛОРА

Шатило В.И.

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

Интенсивное внедрение новых агрохимических технологий в тепличном овощеводстве, предусматривающих использование капиллярных систем внесения питательных элементов в виде водных растворов, является предпосылкой для расширения ассортимента применяемых удобрений. Лучшими формами являются высококонцентрированные, безбалластные, водорастворимые удобрения. Кроме того, они не должны содержать в своем составе хлора, ввиду хлорофобности большинства овощных культур.

В настоящее время производство водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений в Республике Беларусь отсутствует.

На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии УО «Белорусский государственный технологический университет» в течение ряда лет ведутся разработки в области получения водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений конверсионным способом [1]. Разработанный способ получения NPK удобрений основан на обменном взаимодействии между дигидрофосфатом аммония и хлоридом калия в водном растворе:



В результате взаимодействия в твердой фазе образуется непрерывный ряд твердых растворов (двойных солей) дигидрофосфатов калия и аммония переменного состава, именуемых калийаммонийфосфат. Эти соединения являются высококонцентрированным бесхлорным удобрением, содержащим все три питательные элемента (N, P, K) в водорастворимой форме.

Изучение влияния основных технологических параметров на процесс конверсии, состав и выход продуктов проводили, используя твердый галургический хлорид калия и растворы фосфатов аммония, получение которых осуществляли нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком или выщелачиванием аммофоса водой. Выбор исходных компонентов обусловлен наличием в Республике Беларусь производственных мощностей по выпуску экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса на ОАО «Гомельский химический завод», а также галургического хлорида калия на ПО «Беларуськалий».

Основными параметрами оптимизации процесса конверсии являлись: выход целевого продукта, остаточное содержание хлорид-иона в производственном осадке, содержание фосфата калия в калийаммонийфосфате. Очевидно, что содержание хлора в продукте должно быть минимальным, а выход продукта и содержание в нем фосфата калия стремиться к максимуму.

Таблица 1 Влияние условий проведения конверсии на выход и состав твердых продуктов

Содержание P ₂ O ₅ в растворе фосфатов аммония, мас. %.	Мольное соотношение K ⁺ : NH ₄ ⁺	Масса (в пересчете на сухое вещество), г на 100 г раствора	Содержание компонентов (в пересчете на сухое вещество), мас. %.				Выход по калию, %	Выход по P ₂ O ₅ , %
			P ₂ O ₅	NH ₄ ⁺	K ⁺	Cl ⁻		
16,0	0,75	17,75	53,80	6,36	15,80	3,60	37,67	54,66
	1,00	20,80	52,46	5,17	19,17	2,42	39,80	68,40
	1,25	23,30	51,59	3,71	20,97	2,49	40,70	76,40
	1,50	32,30	41,23	3,25	23,50	9,53	50,40	82,70
20,0	0,50	29,80	54,01	8,86	13,60	2,07	49,80	73,50
	0,75	31,03	49,36	7,20	16,22	2,95	52,15	77,80
	1,00	35,33	47,68	5,61	19,15	4,07	52,60	85,50
	1,25	41,30	40,96	4,06	23,68	9,70	60,80	86,00

Изучение влияния концентрации и соотношения реагирующих компонентов на выход и состав продуктов осуществляли с использованием растворов фосфатов аммония с содержанием фосфора 16, 20 и 25 % (в пересчете на P₂O₅). Мольное соотношение K⁺:NH₄⁺ в реакционной смеси изменялось от 0,5 до 1,5. Выбор интервала соотношений обусловлен тем, что при соотношении K⁺:NH₄⁺ менее 0,5 кристаллизация калийаммонийфосфата при охлаждении смеси до 20⁰С не происходила, а при соотношении K⁺:NH₄⁺ более 1,25-1,5 (в зависимости от концентрации растворов фосфатов аммония) одновременно с калийаммонийфосфатом в

твердую фазу переходит хлорид калия. Результаты химического анализа твердой фазы показывают (табл. 1), что в исследованном интервале технологических параметров в твердой фазе наряду с калием присутствует ион аммония, содержание которого зависит от количества введенного хлорида калия. Причем, с увеличением соотношения $K^+ : NH_4^+$ содержание ионов аммония в осадке снижается, а содержание ионов калия растет. Это свидетельствует о том, что твердая фаза может быть представлена либо механической смесью дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония, либо твердыми растворами этих солей переменного состава.

Выполненный рентгенофазовый анализ твердой фазы подтвердил факт образования в результате конверсии твердых растворов дигидрофосфатов калия и аммония переменного состава, что согласуется с литературными данными [2]. На всех рентгенограммах присутствуют пики, характерные для твердых растворов дигидрофосфатов калия и аммония. При повышении соотношения $K^+ : NH_4^+$ в исходной смеси выше 1,25 на рентгенограммах появляются пики соответствующие хлориду калия. Следовательно, оптимальная норма хлорида калия при конверсии 16%-ного раствора составляет 1,25 моль ионов калия на 1 моль ионов аммония, а при конверсии 20%-ного раствора – снижается до стехиометрического количества. Эти условия обеспечивают отсутствие непрореагировавшего хлорида калия в осадке. При повышении соотношения $K^+ : NH_4^+$ свыше указанного, происходит резкое увеличение содержания хлорид-иона с 2,49 – 4,07 до 9,53 – 9,70 % (табл. 1).

Выполненные исследования процесса конверсии позволяют сделать вывод, что для достижения максимального выхода продукта оптимальное содержание фосфора в исходном растворе фосфатов аммония должно составлять 20 % (в пересчете на P_2O_5), а мольное соотношение $K^+ : NH_4^+$ – 1,0. При этом выход продукта достигает 35,3 г /100 г исходного раствора фосфата аммония. Для получения продукта, максимально обогащенного фосфатом калия и содержащего наименьшее количество иона аммония, более приемлемым вариантом будет следующий: проведение конверсии с использованием 16%-ого раствора фосфатов аммония при норме хлорида калия 1,25 моль. Однако в этом случае выход продукта снижается до 23,3 г /100 г раствора. В этих условиях содержание хлорид-иона в продуктах не превышает 2,4 – 4,0 %, причем, по результатам выполненного рентгенофазового анализа и соответствующих расчетов весь хлор содержится в составе маточного раствора.

С целью повышения качества продукта за счет снижения содержания в нем хлора были выполнены исследования процесса отмывки образующегося на стадии конверсии осадка от хлорид-иона. В качестве промывных растворов использовали растворы фосфата аммония различной концентрации, а также воду. Исходный конверсионный осадок содержал: 48 % P_2O_5 ; 5,6 % NH_4^+ ; 19,6 % K^+ ; 4,5 % Cl^- при влажности 17 %. Мольное соотношение $K^+ : NH_4^+$ составляет 1,61. Осадок после промывки анализировался на содержание основных компонентов, определялась потеря массы и рассчитывалось соотношение $K^+ : NH_4^+$. Как показали проведенные исследования, введение дополнительной стадии отмывки обеспечивает снижение остаточного содержания хлора до 0,20-0,45 %. Одновременно со снижением содержания хлора в продукционном осадке возрастает суммарное содержание питательных компонентов с 75 до 80 %. Однако введение стадии отмывки закономерно влечет частичную потерю массы осадка за счет его растворения. Как показали исследования, при использовании в качестве промывной жидкости воды потеря массы достигает 14,7-33,4 %, тогда как при использовании насыщенных растворов фосфата аммония – чуть больше 2 %. Однако это не приведет к ухудшению технико-экономических показателей, связанных со снижением выхода продукта, поскольку разрабатываемая технология предусматривает возврат всего объема промывных вод на начальную стадию конверсии.

Анализ характера изменения соотношения $K^+ : NH_4^+$ в осадке после промывки, позволяет сделать вывод, что при использовании воды содержание дигидрофосфата калия в калийаммонийфосфате возрастает, при этом количество дигидрофосфата аммония – снижается. Об этом свидетельствует повышение мольного соотношения $K^+ : NH_4^+$ с 1,61 до 2,07–2,36. Это обусловлено тем, что дигидрофосфат аммония имеет более высокое значение растворимости в воде, по сравнению с дигидрофосфатом калия, растворяется при промывке в большем количестве. В то же время, при отмывке осадка раствором фосфата аммония мольное соотношение $K^+ : NH_4^+$ снижается с 1,61 до 1,44–1,17. В данном случае это свидетельствует о частичном замещении дигидрофосфата калия в продукте дигидрофосфатом аммония. Следовательно, введение стадии промывки осадка обеспечивает получение бесхлорного удобрения, причем, использование различных видов промывной жидкости позволяет регулировать химический состав продукта. В частности, для получения калийаммонийфосфата с высоким содержанием дигидрофосфата калия промывку продукта необходимо осуществлять водой. Промывка раствором фосфатов аммония позволит получить продукт с содержанием иона аммония до 5,0 – 6,5 %. Возможный диапазон соотношений $N : P_2O_5 : K_2O$ (масс. %), который может быть достигнут в предлагаемой технологии составляет: от (1-1,5):(48-50):(26-27) до (7-8):(50-51):(13-14).

Данный вид удобрений прошел двухгодичный цикл агрохимических испытаний. Опыты закладывали в ангарных пленочных теплицах на стационарном участке РУП «Институт овощеводства» НАН Б с использованием оборудования капельного полива фирмы «Лукомет» (Польша). При закладке опытов использованы районированные сорта томата и огурца. Учет урожайности по исследуемым культурам показал, что эффективность питательных растворов находится на уровне, а на некоторых питательных группах даже превосходит эффективность питательных растворов на основе импортных удобрений. Сравнительные испытания различных видов удобрений отечественного и зарубежного производства, показали, что подача растворов, состоящих из отечественных удобрений, не оказывает отрицательного влияния на работу оборудования и комплектующих изделий системы капельного полива.

Таким образом, в результате выполненного комплекса исследований предложен способ получения водорастворимого NPK удобрения – калийаммонийфосфата с низким содержанием хлора и различным соотношением питательных элементов, которое по своей агрохимической эффективности находится на уровне импортируемых зарубежных аналогов и успешно может использоваться в тепличных хозяйствах республики.

Использованные источники

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Шатило В.И. Получение бесхлорных водорастворимых NPK удобрений конверсионным способом // Весці Нацыянальнай акадэміі навук. Сср. хім. навук.–2004.–№ 1.–С. 96–101.
2. Курняков Н.С., Зворыкин А.Я., Кеткович В.Я. Твердые растворы фосфатов калия и аммония // ИСФХА.–1947.–Т. 16, вып. 3.–С. 108–126.

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЖИДКИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ ФЕРМЕНТАТИВНОГО АЦИДОЛИЗА

Юрьева М. С.

Национальный технический университет
Харьковский политехнический институт, Украина

Науч. рук.: Ф.Ф. Гладкий, д. техн. н., профессор

Проблема создания рациональной технологии отверждения жидких растительных масел остается актуальной на протяжении многих лет. В наше время пищевая промышленность нуждается в пластичных или твердых жирах (таких как животные жиры), обладающих высокой стабильностью, для приготовления различных продуктов питания. С одной стороны, для производства кондитерских изделий, маргарина и разнообразных спредов необходим твердый жир, но с другой стороны, для изготовления продуктов для жарения нужны жидкие растительные масла, стойкие к термо-окислению.

В 1980-е года, следуя рекомендациям экспертов питания, в пищевой промышленности стали чаще использовать растительные масла (а не животные жиры) при производстве различных продуктов питания. К сожалению, не все растительные масла обладают необходимыми свойствами для производства указанных выше продуктов; чтобы достичь желаемых параметров, нужно химически модифицировать эти масла путем неполной гидрогенизации и/или переэтерификации.

При проведении неполной гидрогенизации увеличивается концентрация насыщенных жирных кислот, но, в то же время, увеличивается и концентрация транс-изомеров жирных кислот. Транс-изомеры жирных кислот, хоть и являются ненасыщенными жирными кислотами, обладают пагубными для здоровья свойствами.[1]

В начале 1990х годов разнообразные клинические и эпидемиологические исследования подтвердили существование связи между употреблением транс-изомеров жирных кислот и повышением уровня холестерина в крови, а также повышением риска сердечно-сосудистых заболеваний.[2]

В последнее время интенсивно изучаются токсичность и влияние на здоровье человека транс-изомеров жирных кислот, также как и условия их образования и их содержание в различных жирах. Известно, что больше всего их содержится в маргаринах (18%) и фритюрных жирах (37%). Транс-изомеры жирных кислот влияют на обмен линолевой кислоты, повышают уровень холестерина в крови, и, таким образом, способствуют развитию атерогенеза.

Ученые считают, что употребление транс-изомеров жирных кислот следует уменьшить до 2 г в сутки. В отдельных странах, в частности, в Великобритании, уже введено нормирование по транс-жирам в питании людей, которое составляет не больше 2% от общей энергетической ценности рациона.[3]

Транс-изомеры жирных кислот образуются в присутствии анаэробных микроорганизмов при биокаталитической гидрогенизации полиненасыщенных жирных кислот в первом отделе желудка жвачных животных. Как следствие, транс-жиры присутствуют и в молоке, и в молочных, и мясных продуктах этих животных. Доля транс-изомеров жирных кислот в общем жирнокислотном составе молочных жиров варьируется в зависимости от кормления животных от 1 до 2% масс. Кроме этого, транс-изомеры образуются при неполной гидрогенизации жидких растительных масел, так называемом, отверждении масел. Отвержденные жиры используются в промышленном производстве продуктов-заменителей животных жиров. Поэтому транс-изомеры жирных кислот можно найти не только в маргаринах и фритюрных жирах, но и в кондитерских и хлебобулочных изделиях, снеках, супах быстрого приготовления, соусах и т.п. Содержание транс-изомеров в маргаринах из подсолнечного масла в 1994 году в европейских странах составляло приблизительно 22%, а уже в 1999 году этот показатель снизился на 5%. [4, с.11]

Для понижения уровня транс-изомеров в маргариновой продукции и кулинарных жирах возможно применять глубокое гидрирование растительного масла до получения высокоплавкого саломаса с низким содержанием транс-изомеров жирных кислот, а затем подвергнуть переэтерификации смесь саломаса с подсолнечным маслом или подвергнуть переэтерификации смесь подсолнечного масла с пальмовым маслом или пальмовым стеарином.[5]

На замену данным энерго- и трудоемким методам в данном исследовании предлагается проводить катализируемый липазой ацидолиз подсолнечного масла стеариновой кислотой, благодаря которому можно