

УДК 631.84

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ NS УДОБРЕНИЙ

Дашко Н.С., аспирант; Карчевская В.Г., студентка 6 гр., V курса ф-та ХТиТ
Научный руководитель: Минаковский А.Ф., к.т.н., доцент
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск

Для решения продовольственной проблемы необходим значительный рост урожайности сельскохозяйственных культур. Одним из важнейших путей повышения плодородия почвы является применение минеральных удобрений. В нашей стране с каждым годом их выпуск возрастает. Это связано с переходом на более высокий технологический уровень, который предусматривает внедрение новых способов производства, увеличение ассортимента и улучшение качества производимых минеральных удобрений.

В промышленности в большом количестве производятся азотные удобрения, среди которых особое место занимают жидкие азотные удобрения (ЖАУ), обладающие рядом преимуществ перед твердыми как в производстве, так и при хранении и использовании. Основными компонентами ЖАУ, в том числе и карбамид-аммиачной смеси, являются мочевины и нитрат аммония. Мировая практика использования ЖАУ доказала эффективность и целесообразность их применения.

Интенсивно развивающееся сельскохозяйственное производство требует более широкого ассортимента удобрений, содержащих несколько питательных элементов. Помимо макроэлементов – азота, фосфора и калия, растениям необходимы мезоэлементы – сера, кальций, магний и ряд микроэлементов.

В последнее время потребности сельскохозяйственных культур в сере стало уделяться большее внимание. Применение серосодержащих удобрений становится актуальным в результате роста урожайности культур, изменения структуры севооборотов, сокращения объемов внесения органических удобрений, а также снижения использования удобрений и пестицидов, содержащих серу. При дефиците серы в растениях наблюдается ухудшение качества возделываемых культур; нарушение структуры, а также функционирования ферментов и белков в тканях листьев и семенах; уменьшение эффективности использования азота из удобрений растениями.

Ведется разработка новых композиций жидких комплексных удобрений (ЖКУ) на основе нитрата аммония и мочевины, содержащих помимо азота также и серу, с целью создания удобрений, обладающих более широким спектром свойств.

Для обоснования состава ЖКУ основополагающее значение представляют данные по растворимости. Технические условия по выпуску ЖАУ, кроме высокого содержания питательных элементов предусматривают также низкие температуры кристаллизации и замерзания (не выше 0°C) и возможность восстановления свойств растворов при разморозании. Поэтому для прогнозирования состояния водно-солевых систем и разработки новых композиций ЖКУ необходимо располагать данными о растворимости в системах разной компонентности при температурах 0°C , -10°C и более низких.

В ряде работ [1, 2] представлены результаты исследования растворимости при 0°C в трехкомпонентных водно-солевых системах $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Эти литературные данные указаны в первых трех строках таблицы (точки N, K, S).

Так как в литературных источниках отсутствуют данные о фазовом состоянии системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C , то целью данной работы являлось изучение растворимости в указанной выше системе при 0°C и разработка составов жидких комплексных NS удобрений.

Исследования по изучению растворимости в водно-солевой системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C выполняли на установке, представляющей собой герметично закрытую трёхгорлую колбу с перемешивающим устройством, термостатируемую при заданной температуре с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ с помощью термостата марки WiseCircuWCRP8, заполненного 25 об.% раствором этанола.

С целью определения продолжительности установления равновесия в изотермических условиях в колбе при заданной температуре готовили суспензию карбамида, сульфата аммония и нитрата аммония и проводили термостатирование. По достижению заданной температуры и через каждые 30 минут перемешивание прекращали и отбирали пробы жидкой фазы, в которых затем определяли содержание азота в аммонийной форме аналитическим методом [3, 7].

Определение положения эвтонических точек на изотермах растворимости в исследуемой системе проводили по следующей методике: готовили раствор карбамида, сульфата аммония и нитрата аммония (одного из перечисленных компонентов) в определенном концентрационном интервале. Полученные растворы насыщали вторым и третьим компонентами, которые вводили в избыточном количестве. Систему выдерживали при непрерывном перемешивании и заданной температуре в течение промежутка времени, необходимого для достижения состояния равновесия. Затем перемешивание прекращали и отбирали пробы жидкой фазы, в которых устанавливали содержание сульфат-иона, азота в аммонийной, амидной и нитратной формах по методикам [3-7].

На первом этапе работы было определено время, необходимое для достижения состояния равновесия в исследуемой системе. Суммарная продолжительность эксперимента составила 3,5 часа. По результатам исследования

было установлено, что равновесие в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C достигается через 180 минут после начала эксперимента.

Определение состава жидкой фазы в эвтонической точке проводили по методике, описанной выше. Каждый опыт дублировали 3 раза. Помимо исследования эвтонической точки был исследован ряд промежуточных точек, насыщенных по двум солевым компонентам. Исходя из литературных данных по растворимости, в качестве исходных ненасыщенных использовали 10, 15, 20 %-ные растворы карбамида, 5, 10, 15 %-ные растворы сульфата аммония и 2, 4, 6 % растворы нитрата аммония.

Усредненные значения параллельных опытов в пересчете на солевой состав жидкой фазы в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 0°C представлены в таблице.

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

Точка	Система	Состав жидкой фазы, масс.%			
		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NH_4NO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O
N	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	36,5	45,5	-	18,0
S	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	31,2	-	28,8	40,0
K	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	-	49,1	6,0	44,9
E	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	33,7	30,0	9,2	27,1
1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	3,1	41,5	8,2	47,2
2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	7,9	34,2	12,0	45,9
3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	9,8	28,6	10,6	51,0
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	39,7	44,8	1,9	15,5
5	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	32,3	34,9	4,6	28,2
6	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	28,3	27,4	6,6	37,7
7	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	32,6	3,2	27,8	36,4
8	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	29,8	3,5	25,5	41,2
9	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	30,7	5,0	24,5	39,8

Полученные данные можно использовать в качестве справочных для разработки оптимальных составов жидких комплексных NS удобрений. Составы ЖКУ по соотношению азота и серы с температурой кристаллизации 0°C , приготовленные в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, могут варьироваться от $\text{N:S}=34,5:0,5$ (точка 4) до $17:3$ (точка 2).

Список литературы:

1. **Кучерявый, В.И.** Синтез и применение карбамида [Текст] / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – 448 с., 155 табл., 286 рис. – Библиогр.: с. 12-14. – 5000 экз.

2. **Пагалешкин, Д.А.** Исследование растворимости в системе NH_4NO_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O [Текст] / Д.А. Пагалешкин, И.Г. Гришаев, В.В. Долгов // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 3. – С. 4-8. – Библиогр.: с. 8.
3. **ГОСТ 30181.8-94.** Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод) [Текст]. – Взамен ГОСТ 20851.1-75; введ. 1997-07-01. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.
4. **ГОСТ 30181.2-94.** Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота в однокомпонентных удобрениях (в аммонийной и амидных формах без отгонки аммиака) [Текст]. – Взамен ГОСТ 20851.1-75; введ. 1997-07-01. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 1996. – 9 с.
5. **Винник, М.М.** Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов [Текст] / М.М. Винник. – М.: Химия, 1975. – 218 с., 24 рис. – Библиогр.: с. 205-208. – 3000 экз.
6. **ГОСТ 2-85.** Селитра аммиачная. Технические условия [Текст]. – Введ. 1987-01-01. – Москва: Гос. стандарт Союза ССР; М.: Изд-во стандартов, 1997. – С. 7-8.
7. **Dormeshkin, A.B.** Minakouski A.F., Dashko N.S. The solubility in $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – NH_4NO_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O water-salt system at low temperatures [Текст] / A.B. Dormeshkin, A.F. Minakouski, N.S. Dashko // III International Conference of Industrial Technologies and Engineering (ICITE 2016), 28-29 Oct 2016. – Shymkent, Kazakhstan, 2016. – P. 173-175. – Библиогр.: с. 175.