

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344: 631.812.2

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ
УДОБРЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2023 г. О. С. Кудряшова^{a, c, *}, Н. С. Кистанова^{a, b}, А. М. Елохов^{a, b}

^aПермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

^bЕстественнонаучный институт Пермского государственного национального
исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

^cПермский государственный аграрно-технологический университет им. академика
Д.Н. Прянишникова, ул. Петropавловская, 23, Пермь, 614990 Россия

*e-mail: oskudr55@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 29.04.2023 г.

Принята к публикации 30.04.2023 г.

Описан метод оптимизации состава жидких комплексных удобрений с помощью фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем. В качестве критерия оптимизации выбраны концентрация раствора и набор солей, позволяющих получить максимально концентрированное удобрение при заданном соотношении $N : P_2O_5 : K_2O$. Возможности метода показаны на примере трех- и четырехкомпонентных систем. Приведены составы эвтонических растворов и рассчитанное для них соотношение питательных веществ. Экспериментальные данные подтверждают влияние набора солей и использование солюбилизатора (карбамида) на концентрацию раствора. Показано, что с увеличением компонентности системы количество оптимальных составов увеличивается. Использование диаграмм позволяет установить принадлежность состава жидкого удобрения к гомогенной области и таким образом гарантировать их стабильность в течение срока хранения.

Ключевые слова: жидкие комплексные удобрения, оптимизация состава, поликомпонентная водная система, фазовая диаграмма

DOI: 10.31857/S0044457X23600445, **EDN:** MZDWAA

ВВЕДЕНИЕ

При разработке жидких средств различного назначения одной из главных проблем является определение максимально возможной концентрации компонентов в растворе. Она в конечном итоге влияет на условия хранения и транспортировки, рекомендации по применению и ценообразование. Для разработки жидких композиций чаще всего применяют препаративный метод, который заключается в эмпирическом подборе компонентов и их концентраций и последующей проверке физико-химических и функциональных свойств получившейся смеси. Он не предполагает изучение свойств композиций в зависимости от концентрации компонентов, так как каждая рецептура разрабатывается для ограниченного концентрационного интервала. Использование данного метода не гарантирует получения оптимальных по составу и свойствам композиций, а также не исключает возможности появления препаратов с нежелательными свойствами. Таким образом, существует

необходимость научного подхода к решению проблемы создания рецептур жидких средств.

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) представляют собой растворы неорганических солей, содержащие основные питательные вещества N, P, K, Mg, микроэлементы Fe, B, Mn, Mo, Zn, Cu и в ряде случаев органические удобрения, гербициды, инсектициды, стимуляторы роста и др. ЖКУ лишены недостатков, присущих твердым удобрениям [1, 2]. Они легко дозируются, не пылят, не слеживаются, не содержат нерастворимого балласта, их потребительские свойства не зависят от влажности окружающей среды. Использование ЖКУ имеет несомненные преимущества перед твердыми удобрениями: обеспечивается высокая равномерность внесения питательных веществ, снижаются их потери, появляется возможность их использования не только для корневой, но и для листовой подкормки. Внесение ЖКУ можно легко совместить с обработкой средствами защиты растений.

Таблица 1. Растворимость солей и карбамида в воде при 25°C [10]

Вещество	мас. %	Вещество	мас. %
NH_4NO_3	68.2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	28.6
K_2HPO_4	62.7	NH_4Cl	28.4
$\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	58.3	KNO_3	27.2
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	58.0	MgSO_4	26.7
K_3PO_4	51.4	KH_2PO_4	20.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43.3	K_2SO_4	10.7
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	42.1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	54.4
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	41.0		

К недостаткам ЖКУ можно отнести достаточно низкую концентрацию питательных веществ, что делает невыгодным их перевозку на длинные расстояния от места изготовления. Вероятность нахождения составов в области максимально насыщенных растворов с заданным соотношением N : P : K снижается с увеличением числа компонентов в ЖКУ.

Использование треугольной диаграммы для определения состава тукосмесей (твердых комплексных удобрений) описано в литературе [3]. Для определения состава тукосмесей с заданным NPK соотношение исходных компонентов удобрения устанавливается путем несложных расчетов и геометрических построений по треугольной диаграмме. Вершины треугольника соответствуют простым удобрениям, причем содержание в них питательных веществ P_2O_5 , N и K_2O принимается за 100%. Фигуративные точки, лежащие на сторонах треугольника, отвечают составу двойных, а точки внутри треугольника — составу тройных удобрений в пересчете на питательные вещества.

При разработке ЖКУ недостаточно рассчитать соотношение солевых компонентов, надо еще знать величину их совместной растворимости в воде. Оптимизацию составов ЖКУ в этом случае проводят с помощью фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем [4–8]. С помощью диаграмм можно установить соотношение солей в максимально насыщенном растворе при заданной температуре (эвтоническая точка) и рассчитать соотношение N : P_2O_5 : K_2O . Также можно определить растворимость смеси солей с любым заданным соотношением N : P_2O_5 : K_2O без проведения дополнительных экспериментов.

В ряде случаев в результате химических реакций или при изменении температуры растворов может происходить образование химических соединений, растворимость которых ниже, чем у исходных солей. Например, в результате протекания реакции обмена между солями кальция, фосфатами и сульфатами щелочных металлов (в ней-

тральной и щелочной среде) образуются нерастворимые осадки фосфата и сульфата кальция. Политермические диаграммы позволяют проследить эти процессы и скорректировать состав удобрения или температуру хранения. Диаграммы позволяют установить принадлежность состава ЖКУ к гомогенной области в определенном температурном интервале и гарантировать их стабильность в течение длительного срока.

В статье описана возможность и приведены примеры использования фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем для оптимизации составов ЖКУ. Под оптимальным составом ЖКУ понимается максимально насыщенный раствор, включающий набор солей, обеспечивающий заданное соотношение питательных веществ.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВА ЖКУ

На примере фазовых диаграмм двух-, трех- и четырехкомпонентных систем показана возможность оптимизации состава ЖКУ. Рассмотрены поликомпонентные системы, включающие нитраты, хлориды, сульфаты, фосфаты калия, кальция, магния и аммония, а также карбамид. Практически половина из этих систем изучена методом сечений [9] с участием авторов статьи, и результаты опубликованы ранее. В остальных случаях использованы данные справочника [10] и научные публикации других авторов.

Анализ изотерм растворимости позволил выбрать в каждой системе эвтонические растворы с максимальной концентрацией солей и рассчитать для них величину N : P_2O_5 : K_2O . С увеличением компонентности системы число составов с заданным соотношением N : P_2O_5 : K_2O возрастает. Если в трехкомпонентных системах это единичные смеси, то в четырехкомпонентных системах эти составы располагаются в плоскости, а в пятикомпонентных системах — в некоторых трехмерных областях.

Величина растворимости солей, обычно используемых в качестве основных сырьевых компонентов ЖКУ, значительно различается (табл. 1). Физико-химический анализ поликомпонентных водно-солевых систем показал, что совместное присутствие двух и более солей позволяет увеличить их концентрацию в насыщенном растворе.

Возможность оптимизации состава и концентрации раствора ЖКУ появляется уже при наличии данных по растворимости в трехкомпонентных системах. Если сравнить концентрацию солей в эвтонических растворах трехкомпонентных нитратных систем, то можно выбрать смесь нитратов, растворимость которой существенно превышает растворимость индивидуальных солей (табл. 1, 2).

Таблица 2. Состав эвтонических растворов трехкомпонентных систем при 25°C [10–12]

KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	H ₂ O
—	38.9	17.1	44.0
7.7	—	39.3	53.0
19.1	49.1	—	31.8
KNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	H ₂ O
20.8	—	38.6	40.6
—	51.4	23.6	25.0
20.6	47.9	—	31.5

Совместное присутствие нитратов калия и кальция или аммония и натрия, или аммония и калия позволяет получить более концентрированные растворы, чем при других сочетаниях солей.

Калий является необходимым компонентом в составе ЖКУ, но практически все его соли обладают достаточно низкой растворимостью, но и в этом случае концентрация насыщенных растворов

тройной системы несколько выше, чем растворимость индивидуальных солей (табл. 1, 3) [13].

Однако использование в составе ЖКУ только двух солей затрудняет получение растворов, включающих все необходимые питательные элементы в заданных количествах. В четырехкомпонентных системах вариантов насыщенных растворов значительно больше, а соотношение питательных элементов изменяется в широком интервале. Введение в неорганические системы солибилизатора типа карбамида позволяет дополнительно увеличить концентрацию солей в насыщенных растворах. Выбор карбамида обусловлен тем, что он, в свою очередь, является удобрением, в котором содержится 46% азота и который используют практически под любые культуры [1]. В качестве примера приведен состав насыщенных растворов и соотношения N : P₂O₅ : K₂O в системе KH₂PO₄–K₂HPO₄–CO(NH₂)₂–H₂O (табл. 4) [14]. Приведенные данные показывают, что сочетание фосфатов калия и мочевины позволяет получить растворы с более высокой концентрацией солей, чем в системе KNO₃–KH₂PO₄–H₂O (табл. 3).

Таблица 3. Состав насыщенных растворов системы KNO₃–KH₂PO₄–H₂O при 25°C [13], мас. %

Состав насыщенного раствора			Содержание питательных элементов		
KH ₂ PO ₄	KNO ₃	H ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
20.0	0.0	80.0	0	10	7
14.4	8.8	76.8	1	8	9
10.7	17.6	71.7	2	6	12
9.5	21.7	68.8	3	5	13
4.8	24.5	70.7	3	2	13
0.0	27.5	72.5	4	0	13

Таблица 4. Состав насыщенных растворов системы KH₂PO₄–K₂HPO₄–CO(NH₂)₂–H₂O при 25°C [14], мас. %

Состав насыщенного раствора				Содержание питательных элементов		
CO(NH ₂) ₂	KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄	H ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
0.0	10.1	57.0	32.9	0	28	34
7.4	0.0	58.9	33.7	3	24	32
6.0	8.8	54.0	31.2	3	27	32
50.6	7.1	0.0	42.3	24	4	2
42.5	6.5	8.8	42.2	20	7	7
31.7	8.0	18.6	41.7	15	12	13
23.0	8.8	27.3	40.9	11	16	18
12.9	12.6	37.0	37.5	6	22	24
5.9	13.7	48.9	31.5	3	27	31
0.0	13.1	53.1	33.8	0	28	33
30.9	9.1	10.4	49.6	14	9	9
20.3	12.2	11.7	55.8	9	11	11
10.2	15.8	12.8	61.2	5	13	12
24.3	10.4	20.1	45.2	11	14	14
15.9	12.7	22.0	49.4	7	16	16
7.9	15.8	23.5	52.8	4	18	18
7.8	14.3	31.2	46.7	4	20	22
15.0	12.2	29.1	43.7	7	18	20

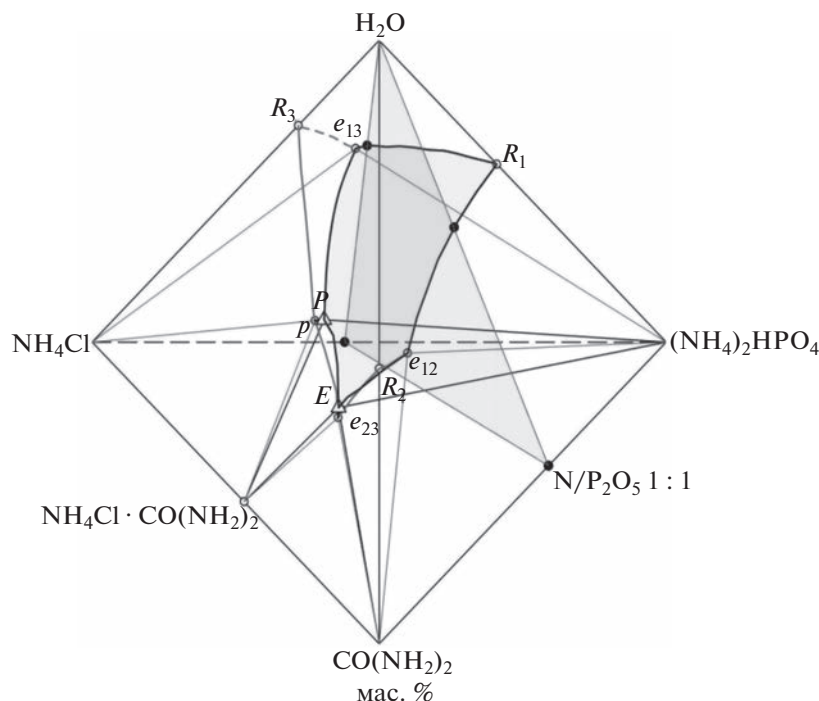


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C [21]. R – растворимость соответствующего компонента. Линии моновариантного равновесия жидких фаз: R_2e_{23} и R_2e_{12} – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; R_3p и R_3e_{13} – с NH_4Cl ; R_1e_{13} и R_1e_{12} – с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; pe_{23} – с $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Линии дивариантного равновесия жидких фаз: $e_{23}E$ – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $e_{12}E$ – с $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $e_{13}P$ – с $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; PE – с $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; pP – с $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Эвтонические растворы: e_{23} – в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$; e_{12} – в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$; e_{13} – в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$. В четверной системе эвтоническая точка E ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$) и перитоническая точка P ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{Cl}$). Объемы кристаллизации компонентов: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4R_1e_{13}PEe_{12}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2R_2e_{12}Ee_2-\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{NH}_4\text{Cl}R_3e_{13}Pp-\text{NH}_4\text{Cl}$; $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2e_{23}EPp$ – химического соединения.

Как указывалось ранее, в четырехкомпонентных системах составы с постоянным отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ располагаются в плоскости. Таким образом, используя фазовую диаграмму системы, можно рассчитать максимальную концентрацию растворов солей с заданным соотношением питательных веществ. На рис. 1 представлен тетраэдр состава системы $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$, в котором построена плоскость составов с соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$. На линии пересечения этой плоскости с поверхностью насыщенных относительно $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворов расположены оптимальные составы ЖКУ, в которых $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$. Точки пересечения плоскости с линиями двояконасыщенных растворов $e_{13}R_1$ и $e_{12}R_1$ соответствуют составам с максимальной концентрацией солей.

На примере четырехкомпонентной водно-солевой системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C проиллюстрировано определение области составов насыщенных растворов с максимальным содержанием питательных веществ и различным отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$. Для построения использованы данные публикаций [14, 20]. Концентрация

солей в насыщенных растворах пересчитана на содержание питательных элементов N и P_2O_5 . На рис. 2 изображена область насыщенных растворов этой системы, ограниченная поверхностями кристаллизации исходных солей $R_AE_{AB}E_{ABC}E_{AC}$, $E_{AB}R_BE_{BC}E_{ABC}$ и $R_CE_{AC}E_{ABC}E_{BC}$, в координатах $\text{N}/(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$, $\Sigma(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$. Как видно из рис. 2, максимальная концентрация питательных веществ соответствует эвтоническому раствору E_{AB} трехкомпонентной системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{H}_2\text{O}$. При добавлении хлорида аммония суммарное содержание питательных веществ уменьшается, но расширяется диапазон отношений $\text{N}/(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5)$. Поверхности кристаллизации $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ограничивают область насыщенных растворов $E_{AB}R_BE_{BC}E_{ABC}E_{AB}$ с одинаковыми отношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ и содержанием питательных веществ, но с различной концентрацией исходных солей. Таким образом, появляется возможность варьирования концентрации растворов с сохранением соотношения питательных веществ.

В табл. 5 приведен состав насыщенных растворов с максимальным содержанием питательных веществ в поликомпонентных водно-солевых си-

Таблица 5. Состав эвтонических точек поликомпонентных систем (по возрастанию концентрации солей) при 25°C и рассчитанное соотношение N : P₂O₅ : K₂O

Система	Оптимальный состав ЖКУ	
	состав, мас. %	N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
KH ₂ PO ₄ –K ₂ SO ₄ –H ₂ O [15]	KH ₂ PO ₄ – 16.5; K ₂ SO ₄ – 5.7; H ₂ O – 77.8	0 : 9 : 9
NH ₄ H ₂ PO ₄ –NH ₄ Cl–H ₂ O [10]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 29.1; H ₂ O – 70.9	4 : 18 : 0
KH ₂ PO ₄ –KNO ₃ –H ₂ O [13]	KH ₂ PO ₄ – 9.6; KNO ₃ – 21.7; H ₂ O – 68.7	3 : 5 : 13
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ Cl–H ₂ O [13]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 40.8;	9 : 22 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [17]	H ₂ O – 59.1	
NH ₄ H ₂ PO ₄ –NH ₄ Cl–(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [18]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 9.1; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 38.5; H ₂ O – 52.4	9 : 6 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [10, 17]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 9.2; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 38.5; H ₂ O – 52.3	9 : 6 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ Cl–(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [19]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 17.8; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 33.3; H ₂ O – 48.9	11 : 10 : 0
KH ₂ PO ₄ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [14]	KH ₂ PO ₄ – 7.1; CO(NH ₂) ₂ – 50.6; H ₂ O – 42.3	24 : 4 : 2
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ Cl–(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [18]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 15.0; (NH ₄) ₂ HPO ₄ – 19.5; NH ₄ Cl – 4.1; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 19.5; H ₂ O – 41.9	11 : 20 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ Cl–H ₂ O [20]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 26.9;	10 : 15 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –(NH ₄) ₂ SO ₄ –H ₂ O [17]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 32.7; H ₂ O – 40.4	
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ H ₂ PO ₄ –H ₂ O [17]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 60.1; H ₂ O – 39.9	13 : 33 : 0
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ NO ₃ –H ₂ O [10]	NH ₄ NO ₃ – 64.0; NH ₄ H ₂ PO ₄ – 1.2; H ₂ O – 34	22 : 1 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –NH ₄ NO ₃ –H ₂ O [10]	NH ₄ NO ₃ – 65.1; H ₂ O – 34.9	8 : 8 : 0
K ₂ HPO ₄ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [14]	K ₂ HPO ₄ – 58.9; CO(NH ₂) ₂ – 7.4; H ₂ O – 33.7	3 : 24 : 16
KH ₂ PO ₄ –K ₂ HPO ₄ –H ₂ O [14, 16]	KH ₂ PO ₄ – 10.0; K ₂ HPO ₄ – 57.0; H ₂ O – 33.0	0 : 28 : 34

Таблица 5. Окончание

Система	Оптимальный состав ЖКУ	
	состав, мас. %	N : P ₂ O ₅ : K ₂ O
KH ₂ PO ₄ –K ₂ HPO ₄ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [14]	KH ₂ PO ₄ – 8.8; K ₂ HPO ₄ – 54.0; CO(NH ₂) ₂ – 6.0; H ₂ O – 31.2	3 : 27 : 32
NaNO ₃ –NH ₄ NO ₃ –KNO ₃ –H ₂ O [11]	NaNO ₃ – 1.4; NH ₄ NO ₃ – 47.7; KNO ₃ – 19.9; H ₂ O – 31.0	20 : 0 : 8
(NH ₄) ₂ HPO ₄ –(NH ₄) ₂ SO ₄ –NH ₄ Cl–CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O [21, 22]	(NH ₄) ₂ HPO ₄ – 1.0; (NH ₄) ₂ SO ₄ – 13.2 NH ₄ Cl – 10.4; CO(NH ₂) ₂ – 46.9; H ₂ O – 28.5	28 : 1 : 0
NH ₄ H ₂ PO ₄ –(NH ₄) ₂ HPO ₄ –NH ₄ NO ₃ –CO(NH ₂) ₂ –H ₂ O (0°C) [23–25]	NH ₄ H ₂ PO ₄ – 16.4; (NH ₄) ₂ HPO ₄ – 18.9; CO(NH ₂) ₂ – 36.9; H ₂ O – 27.8	23 : 21 : 0
NaNO ₃ –NH ₄ NO ₃ –KNO ₃ –H ₂ O [8]	NaNO ₃ – 20.2; NH ₄ NO ₃ – 47.4; KNO ₃ – 23.4; H ₂ O – 19.0	23 : 0 : 9

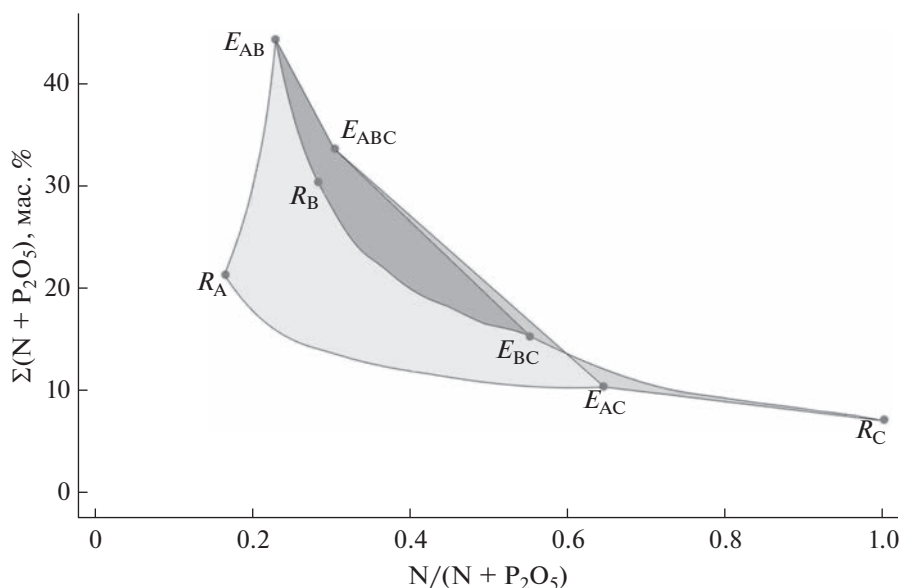


Рис. 2. Области насыщенных растворов системы NH₄H₂PO₄(A)–(NH₄)₂HPO₄(B)–NH₄Cl(C)–H₂O при 25°C в координатах N/(N+P₂O₅), Σ(N+P₂O₅). R – растворимость соответствующего компонента. Линии моновариантного равновесия жидких фаз: R_AE_{AB} – с NH₄H₂PO₄; R_BE_{AB} – с (NH₄)₂HPO₄; R_CE_{AC} – с NH₄Cl; E_{AC}E_{ABC} – NH₄H₂PO₄ + NH₄Cl; E_{BC}E_{ABC} – (NH₄)₂HPO₄ + NH₄Cl; E_{AB}E_{ABC} – (NH₄)₂HPO₄ + (NH₄)₂HPO₄. Эвтонические растворы: E_{AB} в системе NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–H₂O; E_{AC} в системе NH₄H₂PO₄–NH₄Cl–H₂O; E_{BC} в системе (NH₄)₂HPO₄–NH₄Cl–H₂O; E_{ABC} в системе NH₄H₂PO₄–(NH₄)₂HPO₄–NH₄Cl–H₂O. Поверхности кристаллизации солей: R_AE_{AB}E_{ABC}E_{AC}–NH₄H₂PO₄; E_{AB}R_BE_{BC}E_{ABC} (NH₄)₂HPO₄; R_CE_{AC}E_{ABC}E_{BC}–NH₄Cl.

стемах, содержащих фосфаты, сульфат, хлорид, нитрат аммония, калия и натрия, а также карбамид. Приведенные данные показывают, что увеличение числа компонентов системы и введение солибилизатора — карбамида позволяют получить растворы с более высокой концентрации солей.

Системы с числом компонентов более четырех достаточно сложно изобразить на плоскости, поэтому, например, в пятикомпонентной системе удобнее работать с разрезами типа “раствор соли + три остальные соли”. Такой прием позволяет снизить компонентность системы до четырех и использовать описанные ранее приемы оптимизации состава ЖКУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемый нами и реализованный на практике способ разработки составов ЖКУ с использованием фазовых диаграмм поликомпонентных водно-солевых систем позволяет:

— установить диапазон соотношений $N : P_2O_5 : K_2O$ и суммарное содержание питательных веществ, которые возможно получить из доступных сырьевых компонентов;

— подобрать необходимые сырьевые компоненты для достижения требуемого соотношения $N : P_2O_5 : K_2O$ с максимальным содержанием питательных веществ при минимальном содержании воды. Грамотный подбор компонентов с учетом эффектов всаливания (увеличение растворимости солей при совместном присутствии в растворе) позволяет значительно повысить концентрацию питательных веществ в ЖКУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № АААА-А20-120081990070-9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрохимия. СПб.: Лань, 2023. 584 с.
2. Roy R.N., Finck A., Blair G.J., Tandon H.L.S. // Fertilizer and plant nutrition bulletin, N 16. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome, 2006. 366 p.
3. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983. С. 329.
4. Кистанова Н.С., Кудряшова О.С., Мазунин С.А. и др. Способ определения составов высококонцентрированных жидких комплексных удобрений. Пат. 2529163 (RU), 2014. Б.И. № 27.
5. Navizaga C., Boecker J., Sviklas A.M. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. № 5. P 1747. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02511>
6. Baltrusaitis J., Sviklas A.M., Galeckiene J. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2014. V. 2. № 10. P. 2477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/sc500512b>
7. Baltrusaitis J., Sviklas A.M. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. № 7. P. 1544. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00241>
8. Dittmar H., Drach M., Vosskamp R. et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 2009. https://doi.org/10.1002/14356007.n10_n01
9. Мазунин С.А., Носков М.Н., Елсуков А.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 539. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050178>
10. Справочник по растворимости // Отв. редактор Кафаров В.В. Л.: Наука, 1970. Т. 3. Кн. 1—3.
11. Кудряшова О.С., Катаев А.В., Малинина Л.Н. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 405. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15030125>
12. Матвеева К.Р., Кудряшова О.С. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 7. С. 1200.
13. Шабанов Р.А., Хазеев А.В., Кистанова Н.С. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2016. Вып. 3(23). С. 77. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2016-3-77-84>
14. Носков М.Н., Мазунин С.А. // Журн. физ. химии. 2015 Т. 89. № 6. С. 971. <https://doi.org/10.7868/S0044453715060217>
15. Кистанова Н.С., Коротких С.А. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17. № 4. С. 389. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-389-393>
16. Kamburova K.D., Kirilov P.P. // J. Chem. Eng. Data 2010. № 55. № 6. P. 2225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je9007712>
17. Вольфкович С.И., Берлин Л.Е., Манцев Б.М. // Журн. прикл. химии. 1932. Т. 5. № 1. С. 1.
18. Kistanova N.S., Mazunin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1390. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S0036023620090077>
19. Чеснокова С.А., Кистанова Н.С. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2012. Т. 6. № 2. С. 55.
20. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С. // Вестн. Тамбовск. техн. ун-та. 2010. Т. 16. № 4. С. 863.
21. Носков М.Н., Мазунин С.А. // Вестн. Пермск. ун-та. Сер. Химия. 2015. Т. 18. № 2. С. 4.
22. Deng W., Li T., Huang L. et al. // J. Solution Chem. 2023. V. 52. P. 201. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10953-022-01224-5>
23. https://srdata.nist.gov/solubility/sol_detail.aspx?sys-ID=66_75
24. Tang J., Mu R., Zhang B., Fan X. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 4. P. 1179. <https://doi.org/10.1021/je060346a>
25. Yang Z., Li J., Luo J. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 335. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.06.002>