

Введение Одним из основных недостатков наиболее крупнотоннажных азотных удобрений (карбамида -К и аммиачной селитры - АС) является их высокая растворимость (PH_2O , г/100 г H_2O). С увеличением температуры эта величина возрастает практически линейно: $\text{PH}_2\text{O}(\text{K}) = 4\text{E-}05x^4 - 0,007x^3 + 0,439x^2 - 7,723x + 129,7$ (при 20 $^{\circ}\text{C}$ $\text{PH}_2\text{O}(\text{K}) = 107$ г/100 г H_2O); $\text{PH}_2\text{O}(\text{AC}) = 0,037T^2 + 3,049T + 115,7$ (при 200 $^{\circ}\text{C}$ $\text{PH}_2\text{O}(\text{AC}) = 192$ г/100 г H_2O). Связанная с этим показателем высокая степень потерь азота и последующее загрязнение грунтовых вод, а также открытых водоемов азотными удобрениями приводит к глобальным экологическим проблемам (закисление почв, эвтрофикация водоемов и т.д.). По данным [1] в результате применения физиологически кислых азотных и фосфорных удобрений площадь кислых почв в Республике Татарстан достигла 1,43 млн га (44%), аналогичная картина наблюдается и в целом по стране. При этом для нейтрализации каждой тонны аммиачной селитры, например, необходимо более 700 кг известняковой муки. В то же время известно, что вследствие низкой растворимости CaCO_3 максимальная эффективность ее действия отмечается лишь после третьего года внесения в почву. В качестве нейтрализаторов используют также другие нерудные минералы (мел, доломит и т.п.), а также отходы различных перерабатывающих отраслей (энергетической, пищевой и т.д.) [2-5]. Кроме того предлагаются использовать смеси различных нейтрализаторов (минералов и отходов промышленности) [6,7], жженую известь (CaO) [8] и т.д. Одним из наиболее приоритетных направлений в технологии минеральных удобрений является разработка способов получения физиологически нейтральных или щелочных азотных и фосфорных удобрений, взрывобезопасной аммиачной селитры (ИАС - известково-аммиачная селитра), азотных удобрений, содержащих все формы азота (КАС - карбамид-аммиачная селитра) и некоторые другие [9-11]. Основным достоинством ИАС, например, является взрывобезопасность, а также наличие в его составе CaCO_3 , способного нейтрализовать закисляющий эффект NH_4NO_3 . Однако при этом содержание азота в ИАС уменьшается пропорционально количеству вводимого CaCO_3 : к примеру, в доломитово-аммиачной селитре, выпускаемой НАК «Азот» (г. Новомосковск), содержание $\text{NOB}_{\Sigma} \sim 27\%$, $\text{pH} \sim 6$ (10% раствор) [11]. Основным достоинством жидкой КАС (к примеру, выпускаемой ООО «Азот», г. В.Новгород, $\text{NOB}_{\Sigma} \sim 28\text{-}32\%$,) является наличие в его составе всех основных форм азота (NH_4^+ , NO_3^- , NH_2^+), необходимых для развития растений. Однако для хранения жидкой КАС необходимо наличие больших резервуаров, значительные трудности возникают также при ее транспортировке в зимнее время. Относительно незначительная доля ИАС и КАС в общем объеме производства азотных удобрений связано, в первую очередь, указанными выше недостатками. Следовательно, в настоящее время сельскохозяйственные производители продолжают использовать преимущественно аммиачную селитру и карбамид, но при этом в большинстве случаев не обращают должного внимания на

необходимость одновременной нейтрализации закисляющего эффекта аммиачной селитры [1]. Следует отметить, что несмотря на наличие значительного количества патентов на способы получения медленнорастворимых азотных удобрений, в них практически не приводятся результаты агрохимических исследований, подтверждающих их превосходство над известными видами удобрений. С учетом вышесказанного, целью данной работы является разработка способов получения модифицированных азотных удобрений, превышающих карбамид и аммиачную селитру по всем основным показателям. Экспериментальная часть Объектами исследований являются медленнорастворимые NMg-удобрения на основе промышленных азотных удобрений - карбамида (КМУ), смеси карбамида с аммиачной селитрой (КАС) и с аммиачной селитрой (АСМУ), затворяемые цементом Сореля. Азотно-магниевые удобрения получали на основе карбамида (ГОСТ 2081-2010, ОАО «Мин-удобрения», г.Пермь) и аммиачной селитры (ГОСТ 2-85, ООО «Менделеевсказот»). В качестве магниезиального вяжущего использовали каустический магнезит (марки ПМК и МКМ: $MgO = 80-85\%$, $MgCO_3 = 5-10\%$), затворитель - технический $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ТУ2141-073-00206457-2006, Химзавод им. Л.Я. Кар-пова, г.Менделеевск). Опыты проводили по схеме, представленной на рис. 1. При этом количество исходных компонентов, состав получаемых удобрений и теоретический выход продуктов рассчитывали с помощью универсального материального баланса, разработанного нами (в EXCEL). Рис. 1 - Блок-схема получения NMg-удобрений Расчетные количества сырьевых компонентов (удобрений и затворителя) растворяли в воде (в случае неполного растворения смесь подогревали). Горячий раствор быстро смешивали с магниезиальным вяжущим, выливали суспензию на поддон (толщина слоя 1-4 мм) и охлаждали. В случае относительно небольшой скорости твердения тестообразной реакционной массы (при наличии остаточной свободной влаги) ее гранулировали с помощью экструдера. В отсутствии свободной влаги в реакционной смеси ее твердение происходило в течение нескольких минут (по мере остывания до 60-800C). Отвердевшую плитку удобрений гранулировали различными способами (молотковой и шнековой дробилкой). Измельченные гранулы классифицировали (1-4 мм) и мелкую часть (около 5-10 %) снова отправляли на гранулирование. Полученные образцы удобрений далее анализировали на содержание азота стандартными химическими методами [12]. Кроме того, оценивали их основные физико-химические свойства: величину pH растворов, прочность гранул (через 2-4 недели), кинетику их растворения, скорость водопоглощения и некоторые другие показатели. Агрохимическая эффективность разработанных нами NMg-удобрений оценивали в вегетационных опытах на некоторых зерновых и технических культурах. Опыты проводили на дерново-подзолистой слабокислой почве, характерной для Республики Татарстан ($pH_{KCl} = 4,8$), азот вносили из расчета 0,15 г/кг почвы. В качестве

основных критериев оценки в вегетационных опытах были выбраны: – масса урожая зерновых (пшеница, ячмень); – изменение массы зерна и соломы (по отношению к варианту с карбамидом); – выход сырой массы суданской травы (по отношению к карбамиду). Обсуждение результатов В литературе данных о возможности получения медленнорастворимых азотных удобрений путем затвердения различных исходных удобрений цементом Сореля не обнаружены. Цемент Сореля (продукт взаимодействия MgO с растворами солей магния, например, $MgSO_4$) представляет собой малорастворимые в воде гидроксидсульфаты (ГОС) переменного состава: $nMgO + MgSO_4 + mH_2O = nMg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot mH_2O$ (преимущественно $n = 3-7$ моль, $m = 0-10$ моль). Выбор цемента Сореля в качестве связующего обусловлен его способностью быстро затвердевать на воздухе и хорошо связывать относительно большие количества примешиваемых к ней наполнителей (как минеральных, так и органических веществ). Образующиеся при этом медленнорастворимые щелочные не слеживающиеся NMg - удобрения, по сравнению с известными промышленными, имеют значительные преимущества, основными из которых являются: - значительное сокращение потерь азота удобрений (следовательно, увеличение коэффициента использования азота растениями); - возможность увеличения нормы внесения азота в почву при возникновении такой необходимости (не допуская загрязнения почв и грунтовых вод избытком азота); - возможность внесения всей дозы азота в один прием (следовательно, не потребуется подкормки в летний период); - постепенная нейтрализация избыточной кислотности почв [благодаря наличию $Mg(OH)_2$]. Кроме того, можно предполагать, что благодаря увеличению коэффициента использования азота растениями, разрабатываемые новые удобрения будут способствовать также: - увеличению урожайности сельскохозяйственных, овощных и плодовых культур (благодаря наличию двух основных элементов питания); - увеличению урожая даже при пониженных дозах удобрений (по сравнению с K и AC); - получению несколько укосов зеленой массы технических культур, обеспечивая зеленый конвейер до глубокой осени (благодаря возможности регулирования скорости растворения удобрений). Однако эти предположения требуют проверки в вегетационных и полевых опытах с различными культурами в реальных климатических условиях каждого региона. При получении NMg -удобрений основными критериями были следующие показатели: - содержание общего азота $N_{общ}$ - (не менее 20 %); - содержание MgO ; - соотношение $N_{общ}:MgO$ (для большинства культур оптимально $N_{общ}:MgO = 1:0,2-0,6$ мас.). Расчет состава удобрений с указанными параметрами методом постепенных приближений является достаточно сложным и занимает много времени (причем при отсутствии баланса сырья и продуктов необходимо делать перерасчет). Предложенная нами методика расчета материального баланса в EXCEL позволяет находить все требуемые параметры по целевому продукту ($N_{общ}$,

Нобщ:МgO) путем простого подбора исходных компонентов и концентрации MgSO₄. В качестве примера ниже в табл. 1-4 приведена методика расчета состава КАС с заданным соотношением Нобщ:МgO = 1:0,4 мас. с использованием магнезиального вяжущего ПМК-85 (МgO - 85%). В указанных таблицах приведены все искомые расчетные параметры по сырью (масса компонентов, количество добавляемой воды) и целевому продукту (состав удобрений; соотношение элементов питания, выход продукта; масса удаляемого пара и.т.д.). Расчеты начинаются с внесением в табл. 1 необходимых исходных данных: - масса магнезиального вяжущего (ПМК-85); - условный оксидный состав вяжущего (МgO - X1, СаО - X2, ППП - X3, примеси - X4); - состав заданного ГОС (например, ГОС-3); - концентрация MgSO₄ (в пределах 15-100 %); - заданное соотношение MgO(КАС) :N (0,2-1 мас.); - реальная масса продукта (ячейка № 11 - экспериментальные данные). Сущность всех расчетов (масса сырьевых компонентов и состав продукта с заданным соотношением элементов питания) в таблице EXCEL заключается в подборе величины MgO(ПМК):N, масс. таким образом, чтобы удовлетворялись условия: MgO(КАС):N = 0,4:1 мас. и mПАР » 10%. В рассматриваемом примере это достигается путем постановки числа 0,15 в ячейку № 15 и числа 20 в ячейку № 16: т.е при MgO(ПМК) :N = 0,15 мас. и P(MgSO₄) = 20 % величина MgO(КАС) :N = 0,4 :1 мас. и mПАР » 10,4%. Таблица 1 - Исходные данные и основные реакции

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																												
Дано:	Масса ПМК-85, г	100	4	Состав, %:	MgO 85	X1 5	СаО 0	X2 6	ППП 0	X3 7	примеси 15	X4 8	Тип ГОС - 3	9	MgO(КАС) :N, мас. = 0,4	10	K :AC, мас. = 0,5	11	Масса продукта, г	1735	mKAC(экс)	12	Найти:	13	WKAC = ...? %	14	Решение:	15	Подбор MgO(ПМК) :N 0,15 (0-1мас.)	16	Подбор P(MgSO ₄) , % 20 (15-100%)	17	120 г	120г	198г	438 г	18								
																		3MgO+MgSO ₄ +11H ₂ O = 3Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·8H ₂ O				Расчеты проводятся в соответствующих таблицах EXCEL: - материальный баланс получения КАС (из 100 г вяжущего) - [табл. 2 (приход) и 3 (расход)]; - условный оксидный состав продуктов (табл. 4). При допустимом минимальном содержании азота в NMg-удобрениях (около 20 %), максимально допустимое соотношение Нобщ:МgO=1:0,6 мас. (при этом Нобщ » 22 %; MgO »13%). Для сравнения были получены также образцы удобрений при других соотношениях Нобщ:МgO=1:0,2 и 1:0,4 (Нобщ »37-30 %; MgO »7-12%, соответственно) (табл. 4). Скорость растворения гранул NMg- удобрений в зависимости от количества добавляемого магнезиального вяжущего - М (М = MgO : N = 0,2 , 0,6 мас.) уменьшается в десятки раз (рис.2). При этом время растворения гранул (t0,5 и t0,9) равно: t0,5 = 3000·М2 - 150·М + 45, мин; t0,9 = 400·М + 60, мин. Таким образом, изменяя массу добавляемого MgO (и эквивалентное количество MgSO ₄) можно получить NMg-удобрения с регулируемой скоростью растворения. Рис. 2 - Кинетика растворения КМУ: 1 - карбамид; 2 - КМУ-1; 3 - КМУ-2; 4 - КМУ-3				Таблица 2 - Материальный баланс (приход)				22				В С D E F G 23 ПРИХОД				Обозначение 24 Наименование				Масса, г % 25 сырье веще- ство при- меси 26 1. ПМК-85 100 5,1 27 в т.ч.			

MgO 85 4,4 28 в т.ч. CaO 0 0 29 в т.ч. примеси 15 0,8 X4 30 2. Эпсомит 174 9,0 Y1 31 в т.ч. MgSO4 85 4,4 32 в т.ч. H2O 89 4,6 33 34 3. Вода 251 251 0 12,9 Y2 35 4. Карбамид 606 0 31,2 Y3 36 в т.ч. N(K) 283 37 5. AC 810 0 41,6 Y4 38 в т.ч. N(AC) 283 39 Сумма, г 1944 1840 104 40 Сумма, % 100 Полученные NMg-удобрения не слеживаются и не требуют герметичной упаковки. При 100% влажности воздуха в течение 2 мес. карбамид и AC поглощали около 70 % воды от своей массы (полностью растворились), а образцы КМУ - лишь 34-49 %. Все виды NMg-удобрений являются щелочными (pH растворов ~10,5), следовательно, при постоянном внесении их в почву можно ожидать также дополнительной прибавки урожая за счет нейтрализации избыточной кислотности почв. Прочность КМУ в зависимости от количества добавляемого MgO составляет 2-3,2 кг на гранулу (по сравнению с прочностью исходного карбамида выше в 2-3 раза), что существенно уменьшает пылеобразование удобрений. Таблица 3 - Материальный баланс (расход) 22 Н I J K L M N 23 РАСХОД Обозначение % от КАС Обозначение 24 Наименование Масса, г % 25 Продукт (mKAC(расч)) компоненты 26 1. КАС 1741 89,6 100 27 в т.ч. ГОС 310 15,9 Y5 17,8 Z1 28 в т.ч. Mg(OH)2 123 6,3 Y6 7,1 Z2 29 в т.ч. MgSO4 85 4,4 Y7 4,9 Z3 30 в т.ч. H2O 102 5,2 Y8 5,9 Z4 31 в т.ч. примеси 15 0,8 X4 0,9 Z5 32 в т.ч. карбамид 606 31,2 Y3 34,8 Z6 33 в т.ч. AC 810 41,6 Y4 46,5 Z7 34 в т.ч. N(K) 283 16,3 Z6(1) 35 в т.ч. N(AC) 283 16,3 Z7(1) 36 в т.ч. MgO 113 6,5 Z1(1) 37 в т.ч. S 23 1,3 Z1(2) 38 2. Газы 203 10,4 39 Сумма, г 1944 1944 40 Сумма, % 100 100 Таблица 4 - Состав NMg - удобрений (ГОС-3, Mg(OH)2:MgSO4 = 3:1мас.) Удобрение Нобщ : MgO, мас. К : AC, мас. ГОС в продукте, % Условный (оксидный) состав продукта, % Нобщ MgO Сумма NMg КМУ(ГОС)-1 0,2 1 20,2 36,8 7,4 44,2 КАС(ГОС)-1 0,5 17,7 32,5 6,5 39 АСМУ(ГОС)-1 0 15,8 29,2 5,8 35 КМУ(ГОС)-2 0,4 1 33,3 30,4 12,2 42,6 КАС(ГОС)-2 0,5 29,9 27,4 10,9 38,3 АСМУ(ГОС)-2 0 27,1 25,1 9,9 35 КМУ(ГОС)-3 0,6 1 42,5 25,9 16 41,4 КАС(ГОС)-3 0,5 38,9 23,7 14,2 37,9 АСМУ(ГОС)-3 0 35,9 21,8 13,1 34,9 Как уже отмечалось, агрохимическая эффективность разрабатываемых удобрений может быть доказана только экспериментальным путем (в вегетационных и полевых опытах). С целью подтверждения указанных выше предположений о преимуществах NMg-удобрений были проведены вегетационные опыты с некоторыми зерновыми и техническим культурами (табл. 5 и 6). Учитывая, что обеспеченность почвы фосфором и калием была достаточной (P2O5 =130 мг/кг почвы, K2O =70 мг/кг) в почву вносили лишь азотные удобрения. Как видно из табл. 5, в контрольном опыте (без удобрений) урожайность зерновых очень мала. Азотные удобрения повышают выход массы зерна в 1,5-2,5 раза, при этом аммиачная селитра приводит к значительному возрастанию лишь в опытах с пшеницей (+12 %), в случае с ячменем разница практически отсутствует. Таблица 5 - Влияние NMg-удобрений на урожайность зерновых культур (N = 0,15 г/кг) Варианты опытов Масса сухая, г Ячмень (2009г) Пшеница (2010г) зерно (14%влаж.) соло-ма зерно (14%влаж.) соло-ма 1.Контроль 7,1 (-61%) 8,3 9,3 (-23

%) 7,4 2.АС 18 (-3 %) 14 13,4(+12%) 10,6 3.К 18,4(± 0 %) 14,4 12,0 (± 0 %) 9,4 4.КМУ-1 (MgO:N=0,2) 20,8(+13%) 16,7 15,2(+26%) 11,0 5. КМУ-2 (MgO:N=0,4) 23,3(+26%) 16,1 14,8(+23%) 11,2 6. КМУ-3 (MgO:N=0,6) 21,2(+15%) 15,6 15,1(+25%) 10,0

Внесение NМg-удобрений способствует возрастанию урожайности ячменя и пшеницы на 13-26% по сравнению с карбамидом (соответственно, в 1,6 раза и в 3,3 раза по сравнению с контролем). В опытах с суданской травой при использовании NМg-удобрений удалось получить зеленую массу даже в 3 укосе поздней осенью (табл. 6).

Таблица 6 - Влияние NМg-удобрений на выход зеленой массы суданской травы в 2009-10 гг (числитель - почва 8 кг, знаменатель - 15 кг)

Вариант (удобрение)	Зеленая масса, г	N(NO ₃) (2укос), мг/кг	1 укос	2 укос	3 укос	сумма
1.Контроль	60 118 10 140	отс. 5 71 (-63%) 263(-36%)	.-. 263	2.АС 128 146 63 267	отс. 26 191 (+1%) 440(+7%)	.-. 346
3.К	119 144 71 255	отс. 11 189(± 0 %) 410(± 0 %)	.-. 707	4.КМУ-1 (MgO:N=0,2)	141 - 105 - отс. - 246(+30%)	- - 5. КМУ-2 (MgO:N=0,4)
5. КМУ-2 (MgO:N=0,4)	140 139 102 305	отс. 31 242(+28%) 475(+16%)	.-. 376	6. КМУ-3 (MgO:N=0,6)	159 129 97 304	отс. 28 256(+35%) 462(+13%)
6. КМУ-3 (MgO:N=0,6)	159 129 97 304	отс. 28 256(+35%) 462(+13%)	.-. 278	Максимальная прибавка массы в 2009 г достигла 35%, а в последующий год - лишь 16%. Такое существенное снижение эффективности NМg-удобрений объясняется тем, что в первый год вместе с урожаем из почвы выносятся значительное количество калия и фосфора, следовательно, в последующие годы их тоже необходимо вносить в эквивалентном количестве. Необходимо обратить внимание на то, что при внесении КМУ содержание нитратов в сырой массе суданской травы было значительно меньше, в то время как при внесении карбамида эта величина превышала ПДК (ПДКNO ₃ = 600 мг/кг сырой массы). Следует отметить, что значительные прибавки урожайности зерновых (13-26%) и зелёной массы кормовых культур (13-30 %) связаны не только с увеличением коэффициента использования азота, но и наличием в NМg-удобрениях магния и нейтрализующем эффектом Mg(OH) ₂ . Кроме того необходимо подчеркнуть, что результаты вегетационных опытов носят предварительный характер и их следует проверять в полевых опытах в реальных климатических условиях.		

Выводы Таким образом, на основе выполненных исследований можно сделать следующие выводы: 1. разработаны способы получения NМg-удобрений на основе карбамида, аммиачной селитры и цемента Сореля (N-26-38%, MgO-7-17 %), меняя соотношение между которыми можно уменьшить скорость растворения гранул в значительных пределах (примерно в 2-20 раз по сравнению с карбамидом); 2. показано, что разработанные щелочные медленнорастворимые азотные удобрения не гигроскопичны, не слеживаются, имеет высокую прочность и величину pH > 10, при этом сумма питательных элементов NМg » 30-40 %; 3. в вегетационных опытах показано, что применение NМg-удобрений позволяет увеличить урожайность зерновых на 13-25%, а выход зеленой массы некоторых технических культур - на 15-35 %;