



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Младен Емилов Лилов

**„ИЗСЛЕДВАНЕ НА РАЗЛАГАНЕТО И СТАБИЛИЗИРАНЕТО НА
КАРБАМИД ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ, ИЗПОЛЗВАНИ КАТО
ТЕЧНИ ТОРОВЕ”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Технология на неорганичните вещества)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Пламен Кирилов

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Валери Йорданов - председател
2. проф. д-р инж. Иван Грънчаров - рецензент
3. проф. д-р Александър Ленчев - рецензент
4. доц. д-р инж. Иван Узунов
5. доц. д-р инж. Пламен Кирилов

София, 2018

Дисертационният труд е написан на 137 страници, съдържа 72 фигури и 24 таблици. Цитирани са 156 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични и електрохимични технологии”, състояло се на 15.10.2018.

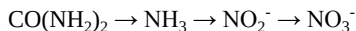
Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 05.02. 2019 от 11 часа в зала 335, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Увод

Торенето на растенията е съществен фактор за получаване на високи добиви от качествена земеделска продукция. Азотът е един от трите основни хранителни елемента (N, P и K), жизнено необходими за нормалното изхранване на растенията. Най-концентрираният, достъпен и масово използван азотен тор е карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, съдържащ 46 % N в амидна форма.

Карбамидът се използва както за основно торене във вид на гранули, така и за листно подхранване във вид на разтвори. В първият случай карбамидът се разгражда в почвата при наличие на влага под действието на ензима уреаза:



Поради високата си разтворимост във вода и поради свойството си да повишава разтворимостта на редица вещества, карбамидът широко се използва и за получаването на течни торове за листно подхранване на растенията. Доказано е, че при листното подхранване ефективността на действие на карбамида е значително по-голяма от тази на амониевия нитрат в резултат на по-добрата абсорбция и пенетрация в листната маса.

Основният проблем при използването на разтвори на карбамид за листно подхранване е, че при продължително съхранение карбамидът се разлага частично до амониев цианат, а той от своя страна до амониев карбонат. Това води до постепенно повишаване на pH на разтвора и образуване на недосициран амоняк. Наличието на недисоцииран амоняк е причина за появата на пригори по листата на растенията след опръскването им с такъв разтвор и в някои случаи може да доведе до тяхното увреждане. Освен това, с такъв разтвор не може съвместно да се внася микроелемента желязо във фероформа Fe^{2+} , тъй като феройона макар и в хелатирана форма е нестабилен при $\text{pH} > 7 \div 7.5$ и се утаява. За решаването на проблема с нестабилността на карбамидните разтвори е необходимо да се изяснят механизмите на процесите, протичащи в тях, което от своя страна може да спомогне за намиране на ефективни методи за забавяне или подтискане на тези процеси и получаване на разтвори, стабилни при продължително съхранение.

Целта на настоящето изследване е да се установи поведението на концентриран воден разтвор на карбамид (20% N) при продължително съхранение и намиране на подходящи добавки за забавяне или подтискане процесите на разлагане на карбамида.

В литературния обзор е направен преглед на:

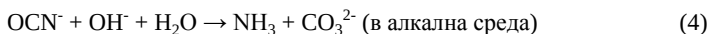
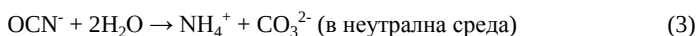
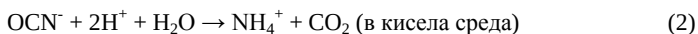
1. Основни свойства и приложение на карбамида;
2. Разлагане на карбамида в разтвор;
3. Хидролиза на NH_4OCN ;
4. Ензимна хидролиза на карбамида;
5. Стабилизиране на карбамидните разтвори.

Изводи от литературния обзор

Разлагането на карбамида в разтвор при различни условия (концентрация, рН, температура, добавки) е изследвано много подробно. Общоприето е, че карбамидът в разтвор се разлага на два етапа. Първоначално карбамидът се превръща в амониев цианат:



бавна, скоростноопределяща реакция от първи порядък, последвана от бърза хидролиза на цианатния йон:



Реакцията представена с уравн. (1) е обратима, като равновесието е силно изтеглено наляво. Степента на разлагане на карбамида е нищожна и нараства с повишаване на температурата.

В повечето случаи авторите са се стремили да установят механизма на разлагането на карбамида чрез провеждане на кинетичен анализ - определяне вида на кинетичното уравнение, описващо процеса, скоростните константи и активизиращите енергии на отделните реакции. Тези изследвания са провеждани със сравнително разредени разтвори на карбамид (0.1 N) при високи температури, между 60 и 100° C. Няма данни за поведението на карбамида в концентриран разтвор при условията, които касаят течните торове, а именно продължително съхранение при температура на околната среда.

Основният проблем при използването на водните разтвори на карбамида като течен азотен тор за листно подхранване на растенията е натрупването на недисоцииран амоняк в разтвора с течение на времето. Този амоняк е опасен за растенията, тъй като причинява пригори по листната им маса и плодовете, и води до тяхното увреждане. Натрупването на амоняк води и до повишаване на рН на разтвора, което възпрепятства съвместното прилагане на някои вторични хранителни елементи и микроелементи, поради утаяването им при тези условия.

Предложени са различни методи за предотвратяване или забавяне на разлагането на карбамида в разтвор: съхранение при ниски температури и за кратко време, използване на буфери и различни добавки за контролиране образуването на цианат. Тези методи в болшинството си са разработени за козметични и фармацевтични препарати или за разтваряне на протеините по време на процесите на тяхното пречистване, и не са подходящи за разтвори на карбамид, предназначени за листно торене.

Цел и задачи на дисертационния труд:

Целта на дисертационният труд е да се изследва възможността за предотвратяване или забавяне разлагането на карбамида във воден разтвор. Тази цел включва следните основни задачи:

1. Да се изследва поведението на концентриран воден разтвор на карбамид (20 % N) при продължително съхранение (150 дни) и температура на околната среда (от 0 до 45° C).
2. Да се разработят методики за анализ и пълно охарактеризиране на карбамидните разтвори.
3. Да се изследва влиянието на различни добавки, подходящи за използването им в течни торове, върху стабилизирането на карбамидните разтвори.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Методи за анализ на карбамидните разтвори

- **Определяне на плътността:** определяна е пикнометрично при температура 25° C с помощта на пикнометър с обем 25 ml и аналитична везна Sartorius с прецизност 0.0001 g. Пикнометърът е калибриран с дестилирана вода при температура 25.0±0.1° C.
- **Определяне на pH:** стойностите на pH са измервани при температура 25° C с калибриран Mettler Toledo pH метър, модел FE20.
- **Определяне на проводимостта:** електрическата проводимост е измервана при температура 25° C с BOECO model conductivity meter.
- **Определяне концентрацията на карбамид:** класическият метод за анализ на карбамид е метода на Келдал. Този метод е използван и от нас при анализа на изходните проби от карбамид. Той се основава на превръщането на amidния азот в амониев сулфат при взаимодействието му със сярна киселина при повишена температура в присъствие на катализатор. При добавяне на натриев хидроксид амониевият сулфат отделя амоняк, който се абсорбира в борна киселина и полученният амониев борат се титрува със сярна киселина.

Повечето от методите за анализ на различни видове разтвори, съдържащи карбамид условно се разделят на преки и косвени. Преките методи се основават на превръщането на карбамида в оцветен продукт в присъствие на диацетил монооксим или p-DMABA (пара-диметиламинобензолалдехид) и последващо спектрофотометрично определяне. При косвените методи карбамида се подлага на ензимна хидролиза с уреaza до амоняк и въглероден диоксид, последвана от спектрофотометрично или йонно-хроматографско определяне на концентрацията на амониевия йон.

Много широко приложение е намерил метода на прякото, спектрофотометрично определяне на карбамида в присъствие на p-DMABA. Този метод е бърз, удобен за работа и позволява надеждно да се анализират разтвори със съдържание на карбамид до 2 mg/L. При анализа на разтворите на амониевия цианат за съдържание на карбамид е използван този метод.

- **Определяне концентрацията на биурет:** съдържанието на биурет в карбамида е анализирано по метода, описан в БДС 1378-77. Той се състои в образуване на виолетово-червен комплекс на биурета и медния сулфат в алкална среда и фотометричното му определяне при $\lambda = 550 \text{ nm}$.
- **Определяне концентрацията на OCN^- :** в резултат на подробно проучване в специализираната литература бе установено, че са разработени три основни метода за определяне съдържанието на цианати: колориметричен, аргентометричен и тегловен.

Колориметричният метод за анализиране на проби с ниско съдържание на OCN^- е неподходящ за разтвори с високо съдържание на метали или амоняк. При наличие на такива катиони се налага предварителното им отстраняване чрез пропускане на разтвора през колонка с йонообменни смоли. Поради тази причина ние се спряхме на останалите два метода аргентометричния и тегловния. И при двата метода първоначалната операция е утаяването на цианатите с разтвор на AgNO_3 до AgOCN . Възниква въпросът коя част от суспензията да бъде анализирана – твърдата или течната фаза? Ние изпробвахме и двата варианта и установихме, че тегловният метод е поточен.

- **Определяне концентрацията на свободен NH_3 :** методът се основава на титруване на амоняка с 0.01 N HCl в присъствие на смесен индикатор (индикатор на Таширо: 2 g метилрот + 1 g метиленблау в 1 L 96% -ен етанол) при $\text{pH } 5.5$.
- **Определяне концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:** концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора са определяни чрез директно титруване. Въз основа на тези анализи е изчислявано и съдържанието на общ амоняк и общ карбонат в разтворите:

$$\text{NH}_3(\text{общ}) = \text{NH}_3(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + \text{NH}_3[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] \quad (5)$$

$$\text{CO}_3(\text{общ}) = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \quad (6)$$

- **Изчисляване концентрацията на нейонизиран NH_3 :** във водни разтвори амонякът присъства в две форми: йонизиран (NH_4^+) и нейонизиран (NH_3). Равновесието между тях се изразява със следното уравнение:



Съотношението между концентрациите на NH_3 и NH_4^+ в разтвора зависи основно от pH , температурата и в по-малка степен от солеността или йонната сила. Концентрацията на NH_3 нараства с повишаване на pH и температурата, и намалява при повишаване на солеността. Токсичността на амоняка в разтвори по отношение на растенията и живите организми (aquatic organisms) се приписва на нейонизирания NH_3 , докато йонизирания NH_4^+ се счита за нетоксичен или поне много слабо токсичен.

Съдържанието на общ амоняк ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) в разтворите е определяно чрез титруване, а съдържанието на нейонизиран NH_3 е изчислявано по следната формула:

$$\text{NH}_3(\text{нейонизиран}) = f \cdot \text{NH}_3(\text{общ}) \quad (8)$$

където: NH_3 (нейонизиран) е концентрацията на нейонизирания амоняк в разтвора, mmol.L^{-1} ; f - частта на нейонизирания амоняк в общия амоняк; NH_3 (общ) - концентрацията на общия амоняк, mmol.L^{-1} .

Частта на нейонизирания амоняк се изчислява по уравнението:

$$f = 1/(10^{(\text{pK}_{a,s} - \text{pH})} + 1) \quad (9)$$

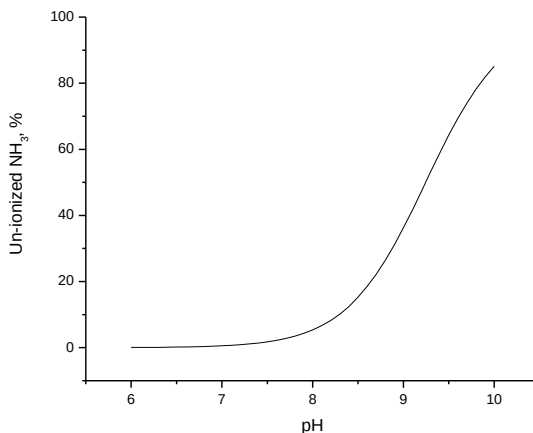
където: $\text{pK}_{a,s}$ е отрицателния логаритъм на една емпирична йонизационна константа на амониевия йон във водни солеви разтвори при дадена температура и соленост на разтвора (йонна сила):

$$\text{pK}_{a,s} = 0.09018 + 2729.92/(T + 273.15) + (0.1552 - 0.0003142T)I \quad (10)$$

където: T е температурата, $^{\circ}\text{C}$; I – молалната йонна сила.

Проведените от нас изчисления показаха, че зависимостта на f (частта на нейонизирания амоняк) от йонната сила на изследваните разтвори е незначителна. Следователно в нашия случай основният фактор, който влияе върху f , а оттам и върху концентрацията на нейонизирания амоняк е концентрацията на общия амоняк и pH на разтвора.

На фиг. 5 е показано как влияе pH на разтвора върху частта на нейонизирания амоняк спрямо общия амоняк при $T = 25^{\circ}\text{C}$.



Фиг. 5. Зависимост на процентното съдържание на нейонизиран амоняк (NH_3) спрямо общото съдържание на амоняк ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) от pH на разтвора при $T = 25^{\circ}\text{C}$.

➤ **Изследване процеса на разлагане на карбамид (р.а.) във воден разтвор при температура 25° С в продължение на 150 дни**

Едно от изискванията към течните торове е да бъдат с максимална концентрация на хранителните елементи и да са стабилни (да не кристализират) при продължително съхранение при температури до 0° С. Поради тези причини всички изследвания в настоящия дисертационен труд са проведени с разтвори на карбамид, съдържащи 20 % N. Съгласно диаграмата на разтворимост на системата карбамид – вода, разтвор на карбамид с концентрация 20 % N не образува кристали при температури до 0° С.

Тази серия от експерименти е проведена с чист карбамид (Fluka, р.а.) със следния състав: N = 46.5 %, биурет = 0.33 %, своб. амоняк = 0.008 %. Състава на получения разтвор с концентрация 20 % N е представен в табл. 1. При провеждане на експерименти с разтвор на чист карбамид с минимално съдържание на примеси се елиминира тяхното влияние върху начина на протичане на изследваните процеси и се констатира единствено поведението на карбамида в разтвора. Това улеснява правилното тълкуване на получените експериментални данни и дава възможност за коректно установяване на механизма на процеса. През определен интервал от време се измерват рН и електрическата проводимост, и се правят анализи за определяне на концентрациите на амониев цианат, амониев хидрогенкарбонат, амониев карбонат. Концентрациите на останалите компоненти ($\text{CO}_3(\text{общ})$, $\text{NH}_3(\text{общ})$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (в разтвора), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (разложен), $\text{NH}_4\text{OCN}(\text{общ})$ и NH_4OCN (хидролизирал) са получени чрез стехиометрични изчисления.

Таблица 1. Данни от анализа на карбамидния разтвор ($\rho=1.1200 \text{ g/L}$), съхраняван при $T=25^\circ \text{C}$ в продължение на 150 дни

Дни	pH	σ	NH_4OCN	NH_4HCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	NH_4HCO_3 :	$\text{CO}_3(\text{общ})^*$	$\text{NH}_3(\text{общ})^*$
-	-	$\mu\text{S/cm}$	mg/L	mg/L	mg/L	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	mg/L	mg/L
0	7.65	9	0	36.2	0	-	36.2	7.8
5	7.88	195	87.8	50.6	0	-	50.6	10.9
10	8.04	367	166.2	69.2	0	-	69.2	14.9
15	8.17	493	238.0	89.6	0	-	89.6	19.3
20	8.27	586	311.7	110.5	0	-	110.5	23.8
30	8.41	740	421.5	153.3	0	-	153.3	33.0
40	8.52	809	494.1	195.9	5	39.2	200.9	44.0
50	8.60	850	530.6	240.8	10.6	22.7	251.4	55.6
60	8.66	880	534.7	284.5	19.0	15.0	303.5	68.0
70	8.72	911	528.6	330.3	29.3	11.3	359.6	81.5
80	8.77	940	521.3	373.7	40.5	9.2	414.2	94.9
90	8.82	963	511.0	414.8	53.9	7.7	468.7	108.5
100	8.87	989	498.0	451.9	71.7	6.3	523.6	122.8
110	8.92	1012	484.0	484.8	95.0	5.1	579.8	138.1
120	8.97	1038	471.5	504.9	128.8	3.9	633.7	154.4
130	9.02	1061	456.8	520	171.1	3.0	691.1	172.7
140	9.07	1085	443.9	529.9	215.7	2.5	745.6	190.6
150	9.12	1107	429.2	536.1	263.7	2.0	799.8	209.0

* $\text{CO}_3(\text{общ}) = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; * $\text{NH}_3(\text{общ}) = \text{NH}_3(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + \text{NH}_3[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$

В табл. 2 са представени данни за концентрацията на карбамид в разтвора и за хипотетичната концентрация на общ амониев цианат, т.е. амониевият цианат който би присъствал в разтвора в резултат от разлагането на карбамида, ако се пренебрегне факта, че част от него е хидролизирала до NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Данните са получени по изчислителен път въз основа на баланс по азота. Въз основа на тези данни е изчислена и степента на разлагане на карбамида.

Таблица 2. Балансово разпределение на $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и NH_4OCN в разтвора на карбамида при $T = 25^\circ \text{C}$ в продължение на 150 дни

Дни	NH_4OCN в разтвора	NH_4OCN хидролизирал	NH_4OCN общ	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ разложен	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в разтвора	α
-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%
0	0	0	0	0	480440.0	0
5	87.8	5.5	93.3	93.3	480346.7	0.019
10	166.2	12.5	178.7	178.7	480261.3	0.037
15	238.0	20.3	258.3	258.3	480181.7	0.054
20	311.7	28.2	339.9	339.9	480100.1	0.071
30	421.5	44.3	465.8	465.8	479974.2	0.097
40	494.1	63.5	557.6	557.6	479882.4	0.116
50	530.6	82.0	612.6	612.6	479827.4	0.127
60	534.7	102.3	637.0	637.0	479803.0	0.132
70	528.6	122.7	651.3	651.3	479788.7	0.135
80	521.3	145.8	667.1	667.1	479772.9	0.139
90	511.0	173.5	684.5	684.5	479755.5	0.142
100	498.0	200.8	698.8	698.8	479741.2	0.145
110	484.0	232.7	716.7	716.7	479723.3	0.149
120	471.5	264.6	736.1	736.1	479703.9	0.153
130	456.8	298.5	755.3	755.3	479684.7	0.157
140	443.9	339.2	783.1	783.1	479656.9	0.163
150	429.2	381.7	810.9	810.9	479629.1	0.169

Степента на разлагане на карбамида е изчислена по формулата:

$$\alpha = [(C_0 - C_t)/C_0] \cdot 100, \% \quad (11)$$

където: α е степента на разлагане на карбамида, %; $C_0 = 480440.0 \text{ mg/L}$ – началната концентрация на карбамида в разтвора; C_t – текущата концентрация на карбамида в разтвора, mg/L .

Парциалното налягане на амونياка над разтвора е изчислено по известното уравнение на Хенри:

$$p(\text{NH}_3) = C(\text{NH}_3)/K_H \quad (12)$$

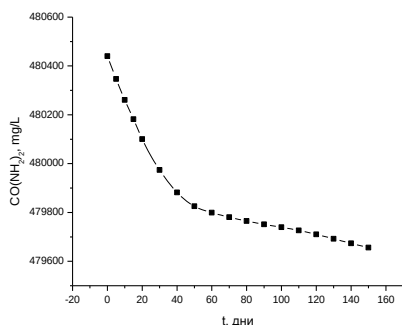
където: $p(\text{NH}_3)$ е парциалното налягане на амونياка, atm ; $K_H = 56 \text{ mol/L.atm}$ (25°C) – константата на Хенри; $C(\text{NH}_3)$ – концентрацията на общ амоняк в разтвора, mol/L .

В таблица 3 са представени данните за парциалното налягане на амоняка и концентрацията на нейонизирания амоняк в карбамидния разтвор, получени по изчислителен път. Данните, представени най-отдолу с удебелен шрифт се отнасят за време на престой на разтвора в продължение на една година. От тях се вижда, че парциалното налягане на амоняка и концентрацията на нейонизирания амоняк в карбамидния разтвор след една година престой са нарастнали почти три пъти в сравнение с тези данни при време на престой 150 дни. За една година престой значително са нарастнали и стойностите на електрическата проводимост и рН на разтвора.

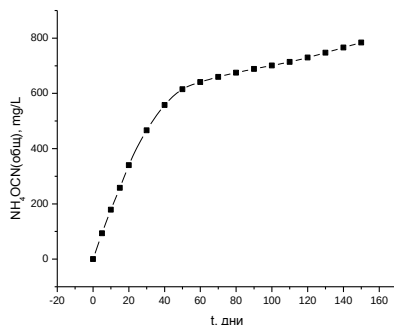
Таблица 3. Изходни данни, необходими за изчисляване на концентрацията на нейонизирания амоняк и парциалното му налягане над карбамидния разтвор в зависимост от времето на престояване при $T = 25^{\circ} \text{C}$.

t	σ	$I \times 10^3$	pH	NH_3 (общ)	$\text{C}(\text{NH}_3) \times 10^3$ (общ)	f	NH_3 (нейон.)	$\text{p}(\text{NH}_3)$ $\times 10^3$
дни	$\mu\text{S/cm}$	mol/L	-	mg/L	mol/L	%	mg/L	atm
0	9	0.117	7.65	7.8	0.5	2.48	0.2	0.009
5	195	2.535	7.88	10.9	0.6	4.14	0.5	0.011
10	367	4.771	8.04	14.9	0.9	5.87	0.9	0.016
15	493	6.409	8.17	19.3	1.1	7.76	1.5	0.020
20	586	7.618	8.27	23.8	1.4	9.58	2.3	0.025
30	740	9.620	8.41	33.0	1.9	11.53	3.8	0.034
40	809	10.517	8.52	44.0	2.6	15.85	7.0	0.046
50	850	11.050	8.60	55.6	3.3	18.46	10.3	0.059
60	880	11.440	8.66	68.0	4.0	20.64	14.0	0.071
70	911	11.843	8.72	81.5	4.8	22.99	18.7	0.086
80	940	12.220	8.77	94.9	5.6	25.09	23.8	0.100
90	963	12.519	8.82	108.5	6.4	27.32	29.6	0.114
100	989	12.857	8.87	122.8	7.2	29.66	36.4	0.129
110	1012	13.156	8.92	138.1	8.1	32.12	44.4	0.145
120	1038	13.494	8.97	154.4	9.1	34.68	53.5	0.163
130	1061	13.793	9.02	172.7	10.1	37.33	64.5	0.180
140	1085	14.105	9.07	190.6	11.2	40.06	76.4	0.200
150	1107	14.339	9.12	209.0	12.3	42.85	89.6	0.220
360	1562	20.306	9.50	557.3	32.7	64.27	358.2	0.584

От графичната зависимост, представена на фиг. 6 се вижда, че с течение на времето концентрацията на карбамида в разтвора намалява в резултат на разлагането му до амониев цианат. През първите 50 дни скоростта на това намаляване е по-висока, като с напредване на времето тя намалява, но не достига до една постоянна стойност. Тази реакция е обратима като равновесието е силно изтеглено наляво, т.е. в посока на карбамида. Това е основната причина степента на разлагане на карбамида дори след 150 дневен престой на разтвора да бъде много ниска под 1 %. При изследваните от нас условия равновесие между карбамида и амониевия цианат не се постига за изследвания период от време.

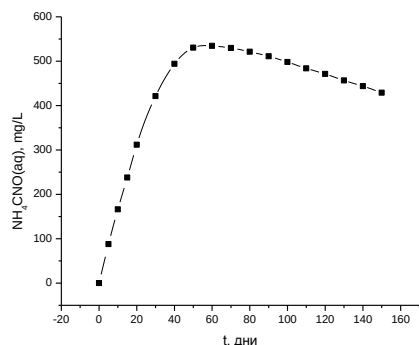


Фиг. 6. Изменение на концентрацията на карбамид (р.а.) в разтвора с времето при $T = 25^{\circ}\text{C}$.

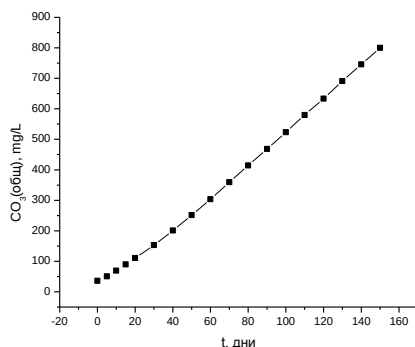


Фиг. 7. Изменение на концентрацията на общ амониев цианат в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^{\circ}\text{C}$ (теоретична крива).

Както бе посочено по-напред в текста под термина общ амониев цианат в разтвора на карбамид се разбира този амониев цианат, който би се получил от разлагането на карбамида, ако не протича частична хидролиза до NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Това се прави с цел по-пълно изясняване на механизма на процеса. Съвсем логично графичната зависимост за концентрацията на общия амониев цианат от фиг. 7 е обрнат образ на аналогичната графична зависимост за карбамида, представена на фиг. 6. Както се вижда и от тази фигура процесът на превръщане на карбамида продължава и след 150-тия ден.



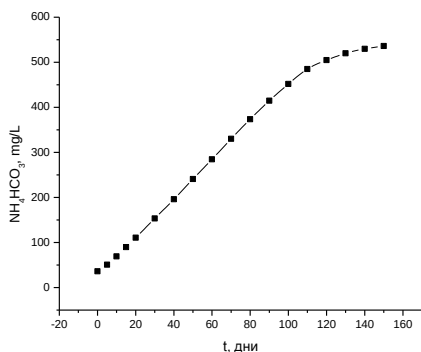
Фиг. 8. Изменение на концентрацията на амониев цианат в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^{\circ}\text{C}$



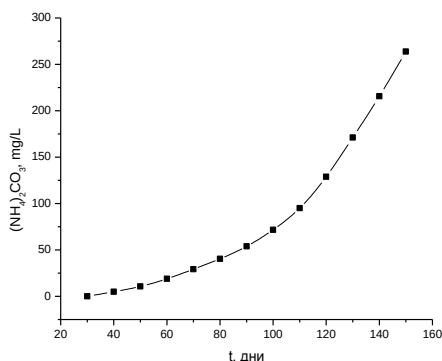
Фиг. 9. Изменение на общата концентрация на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^{\circ}\text{C}$. $[\text{CO}_3(\text{общ})] = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$

На фиг. 8 е показано как се изменя на практика концентрацията на амониевия цианат в разтвора. Тази крива за разлика от кривата представена на фиг. 7 преминава през максимум при време на престой на разтвора $t = 60$ дни. Причината за тази промяна в концентрацията на амониевия цианат в разтвора и съответно във вида на графичната зависимост се дължи на факта, че след 50-тия ден значителна част от амониевия цианат в разтвора започва да хидролизира до NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. За изследвания период от време хидролизата на амониевия цианат не протича докрай, т.е. този компонент все още присъства в разтвора и не се изчерпва напълно.

Изменението на общата концентрация на амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат, получени в резултат на хидролизата на амониевия цианат е представено на фиг. 9. Зависимостта на тази концентрация от времето има линеен характер, което означава, че процесът на хидролиза на амониевия цианат до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат протича с постоянна скорост през изследвания период. Максималната стойност на общата концентрация на двата карбоната в края на изследвания интервал от време е 800 mg/L , т.е. скоростта на тяхното образуване вследствие на хидролизата на амониевия цианат е 5.3 mg/L.day .



Фиг. 10. Изменение на концентрацията на NH_4HCO_3 в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.

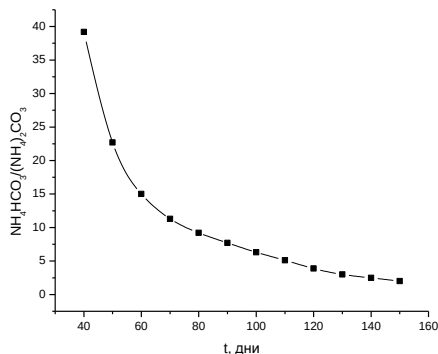


Фиг. 11. Изменение на концентрацията на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.

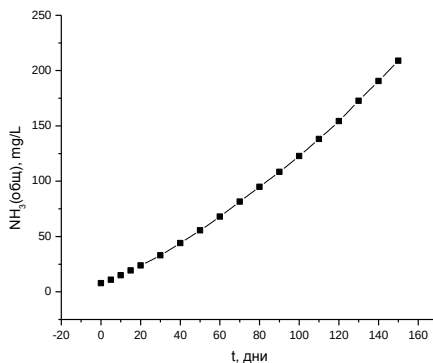
Изменението на концентрациите на амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат поотделно в разтвора на карбамида с времето са представени съответно на фиг. 10 и фиг. 11. Както се вижда от фиг. 10 концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат нараства линейно през по-голямата част от времето и чак след 120 дни скоростта на неговото образуване леко намалява. Максималната концентрация, достигната на 150-тия ден е 536.1 mg/L .

За разлика от амониевия хидрогенкарбонат, концентрацията на амониевия карбонат нараства почти експоненциално с времето (фиг. 11), но крайната концентрация на този компонент след 150 дни на съхранение (263.7 mg/L) е почти два пъти по-ниска от концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат.

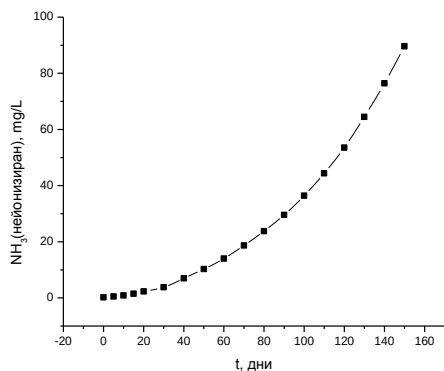
На фиг. 12 е показано как се изменя съотношението между концентрациите на амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат в разтвора на карбамида с времето. С напредване на времето на престой това съотношение намалява, отначало по-рязко и към края на изследвания период постепенно се доближава до една постоянна стойност.



Фиг. 12. Изменение на съотношението между концентрациите на амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.



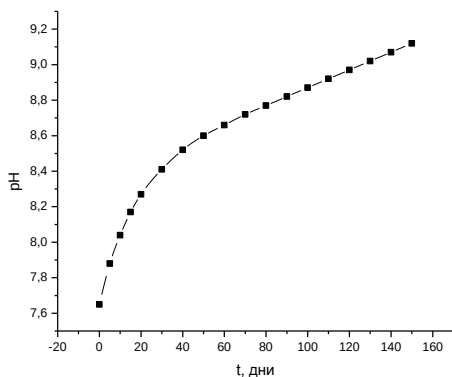
Фиг. 13. Изменение на концентрацията на общ амоняк в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.



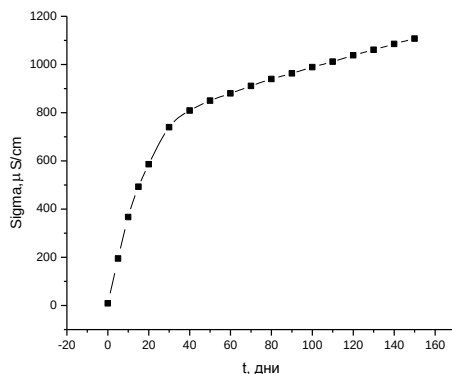
Фиг. 14. Изменение на концентрацията на нейонизиран амоняк в разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.

На фиг. 13 и фиг. 14 са показани измененията на концентрациите на общия амоняк и на нейонизирания амоняк в разтвора на карбамида с времето, като под общ амоняк се подразбира сумата от амоняка, съдържащ се в амониевия хидрогенкарбонат и в амониевия карбонат. Концентрацията на нейонизирания амоняк в разтвора нараства експоненциално с времето и на 150-тия ден процентното му съдържание спрямо общия амоняк е $(89.6/209.0) \times 100 = 42.9\%$, а след 360 дни: $(358.2/557.3) \times 100 = 64.3\%$.

От графичната зависимост на фиг. 15 се вижда, че рН на разтвора нараства непрекъснато с течение на времето, като това нарастване е по-силно изразено в началния период през първите 20÷30 дни. Повишението на рН се дължи на образуването на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора в резултат на конверсията на продукта от разлагането на карбамида – амониевия цианат. Числената стойност на рН зависи както от сумарната концентрация на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора, така и от съотношението между концентрациите на тези два компонента.



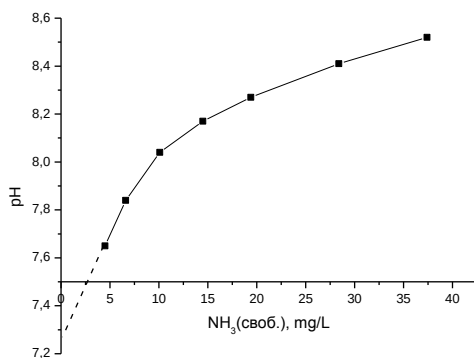
Фиг. 15. Изменение на рН на разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ\text{C}$.



Фиг. 16. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на карбамид (р.а.) с времето при $T = 25^\circ\text{C}$.

Много удобен и прецизен метод за проследяване на реакциите, протичащи в разтвори с участието на електролити е периодичното измерване на проводимостта на тези разтвори. В конкретния случай изменението на проводимостта с времето (фиг.16) е аналогично на зависимостта на рН от времето (фиг.15). Рязкото нарастване на проводимостта в началото на процеса се дължи на бързото натрупване на амониев цианат в разтвора през този период. С течение на времето концентрацията на амониевия цианат преминава през максимум и започва да намалява, но това намаление не се отразява съществено на проводимостта. След 40-тия ден проводимостта продължава да расте макар и с по-малка скорост, тъй като понижението на концентрацията на амониевия цианат се компенсира с повишаване на съдържанието на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора.

Графичната зависимост на фиг. 17 е построена въз основа на данните за рН и концентрацията на свободен амоняк в разтвора при едни и същи времена на престояване. Целта на тази графика е да се установи каква би била стойността на рН на разтвора на карбамида при допускане, че той не съдържа свободен амоняк. От пресечната точка на продължението на експерименталната крива с ординатната ос при $\text{NH}_3(\text{своб.}) = 0$ се получава числената стойност рН = 7.25. По литературни данни (въз основа на теоретични изчисления) при отсъствие на свободен амоняк в карбамидния разтвор рН = 7.4.



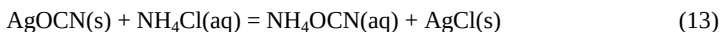
Фиг. 17. Графично определяне на pH на карбамидния разтвор ($N = 20\%$, $T = 25^\circ\text{C}$) при отсъствие на свободен амониак в разтвора.

Изчислена е стандартната енергия на Гибс на реакцията: $\Delta G_{r, 298}^{\circ} = 26.94\text{ kJ/mol}$, а въз основа на нея и термодинамичната равновесна константа $K_a = 1.9 \times 10^{-5}$. След изчисляване на равновесните концентрации на компонентите в разтвора за теоретичната степен на протичане на реакцията при достигане на равновесието се получи следната стойност: $\alpha = 0.12\%$. Експериментално установената степен на превръщане на карбамида за време на престой на разтвора 150 дни е: $\alpha_{150} = 0.17\%$. По-високата стойност на експерименталната степен на превръщане се дължи на това, че при термодинамичния анализ на процеса не се отчита паралелното протичане на частична хидролиза на NH_4OCN до амониеви карбонати.

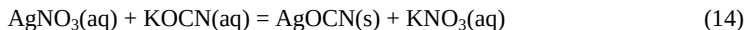
➤ Конверсия на амониев цианат

Целта на това изследване е да се внесе допълнителна яснота относно протичането на обратната реакция на разлагането на карбамида във воден разтвор, а именно превръщането на амониевия цианат в карбамид и съпровождащата му хидролиза до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат. Принципно този процес е изследван и описан в специализираната литература, но данните в преобладаващата част от публикациите са при температури значително по-високи от 25°C и без отчитане на едновременното протичане на хидролизния процес до амониеви карбонати. Основната цел на настоящата дисертация както бе посочено след изводите от литературния обзор е да се намерят начини за забавяне или подтискане протичането на този хидролизен процес.

Разтворът на амониевия цианат бе получен чрез обменна реакция между сребърен цианат и разтвор на амониев хлорид:



Сребърният цианат бе получен чрез утаяването му при смесване на разтвори на AgNO_3 и KOCN , разбъркване, филтруване, промиване и сушене на утайката:



През определени интервали от време разтворите бяха анализирани за определяне на концентрацията на карбамид, амониев цианат, амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат, pH и проводимост. Получените резултати от проведените анализи са представени в табл. 4 и на фиг.18 - 26.

Таблица 4. Данни за хидролизата на NH_4OCN при $T = 25^\circ\text{C}$ в продължение на 90 дни.

Дни	pH	σ	NH_4OCN	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NH_4HCO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_3(\text{общ})^*$	$\text{CO}_3(\text{общ})^*$
-	-	$\mu\text{S/cm}$	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0	7.54	7770	3843.5	237.4	311.1	0	66.9	311.1
1	7.82	7090	3411.1	578.2	402.5	0	86.7	402.5
2	7.97	6430	3002.8	914.9	473.9	0	102.0	473.9
3	8.09	5760	2582.4	1280.3	528.7	0	113.9	528.7
4	8.20	5170	2210.0	1611.0	570.2	0	122.8	570.2
7	8.44	4072	1531.4	2236.8	594.4	28.3	138.1	622.7
10	8.58	3478	1165.1	2575.9	585.8	63.9	148.8	649.7
15	8.72	2850	864.8	2842.4	573.3	110.0	162.5	683.3
20	8.81	2405	666.6	3012.6	563.6	147.5	173.7	711.1
30	8.95	1989	420.4	3213.6	543.4	212.8	192.4	756.2
40	9.02	1840	312.3	3286.7	524.9	266.2	207.4	791.1
50	9.07	1745	240.2	3330.9	510.6	308.4	219.3	819
60	9.11	1662	186.2	3360.8	498.5	344.5	229.6	843
70	9.14	1611	162.1	3364.4	487.3	376.2	238.2	863.5
80	9.16	1580	150.1	3365.9	477.8	396.3	243.4	874.1
90	9.18	1562	144.1	3367.0	469.7	409.2	246.3	878.9

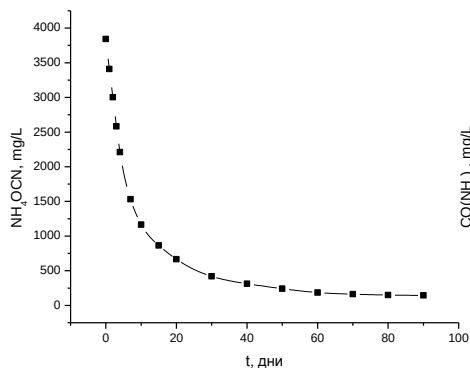
* $\text{CO}_3(\text{общ}) = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

* $\text{NH}_3(\text{общ}) = \text{NH}_3(\text{NH}_4\text{HCO}_3) + \text{NH}_3[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$

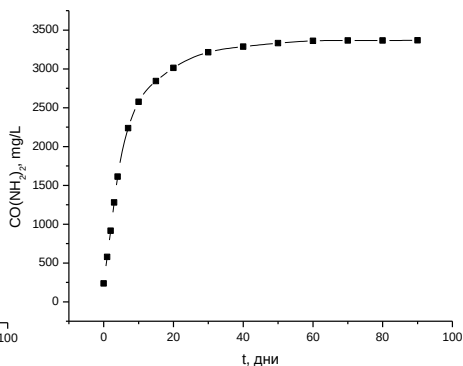
**Над шишетата с пробите, анализирани на 70, 80 и 90-тия ден не се усеща мирис на амоняк, но навлажнената pH лента леко посинява.

От графичната зависимост на фиг. 18 се вижда, че концентрацията на амониевия цианат намалява с голяма скорост и в значителна степен през първите 20 дни, с последващо много бавно, почти линейно намаление до една крайна стойност от 144.1 mg/L за период от 90 дни. Основната част от амониевия цианат се превръща в карбамид и една по-малка част хидролизира до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат. Общата степен на превръщане на амониевия цианат в продължение на 90 дни е $\alpha = [(3843.5 - 144.1)/3843.5] \times 100 = 96.3 \%$. При изследваните условия равновесието на

процеса не е достигнато, но може да се смята, че на 90-тия ден разтворът е много близо до равновесното му състояние.



Фигура 18. Изменение на концентрацията на амониевия цианат за период от 90 дни при температура 25° C

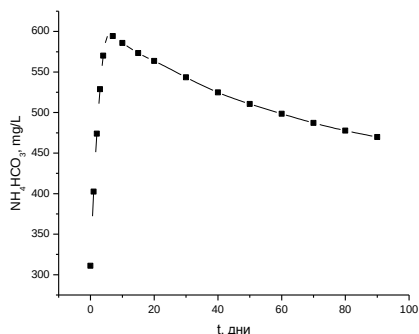


Фигура 19. Изменение на концентрацията на карбамида в разтвора на амониевия цианат при температура 25° C за период от 90 дни.

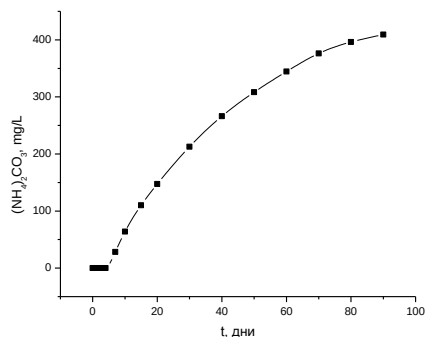
Поради това, че основната част от амониевия цианат се превръща в карбамид и много по-малка част хидролизира до амониеви карбонати, логично е вида на кривата, представена на фиг. 19, показваща акумулирането на карбамид в разтвора с течение на времето да бъде обърнат образ на кривата, представена на фиг. 18, т.е. изменението на концентрацията на амониевия цианат с времето. Основната част от карбамида се получава през първите 20 дни, като скоростта на процеса през този период е много по-висока в сравнение със скоростта през останалия период от време. В края на изследвания период концентрацията на карбамида в разтвора достига 3367 mg/L. Степента на превръщане на амониевия цианат до карбамид е $\alpha = (3367/3843.5) \times 100 = 87.6 \%$.

Превръщането на амониевия цианат в карбамид се съпровожда с частичната му хидролиза до амониеви карбонати. На фиг. 20 и фиг. 21 са представени измененията на концентрациите съответно на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в продължение на 90 дни. Тези изменения протичат по коренно различен начин.

Концентрацията на NH_4HCO_3 се повишава много бързо през първите 10 дни, преминава през максимум след което започва постепенно да намалява. През първите 5 дни амониев карбонат не се получава, след което неговата концентрация започва да нараства параболично. И тук скоростта на образуване на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ е най-висока през първите 10 дни и постепенно с течение на времето намалява. След 90 дни престой на разтвора на амониевия цианат, концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ почти се изравняват. Степента на хидролиза на амониевия цианат до амониеви карбонати при изследваните условия е $\alpha = 96.8 - 87.6 = 9.2 \%$.

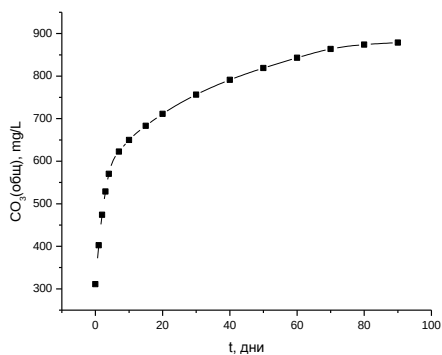


Фигура 20. Изменение на концентрацията на NH_4HCO_3 в разтвора на амониевия цианат при температура 25°C за период от 90 дни.

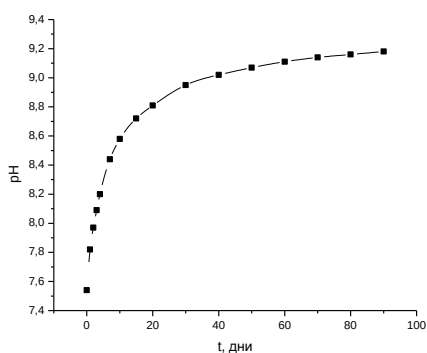


Фигура 21. Изменение на концентрацията на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора на амониевия цианат при температура 25°C за период от 90 дни.

На фиг. 22 е показано изменението на общата концентрация на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора в продължение на 90 дни. Общата концентрация на амониевите карбонати нараства рязко през първите 10 дни след което продължава да расте, но със значително по-бавна скорост и след 90 дни достига 878.9 mg/L.



Фигура 22. Изменение на концентрацията на CO_2 (общ.) в разтвора на NH_4OCN при температура 25°C за период от 90 дни.

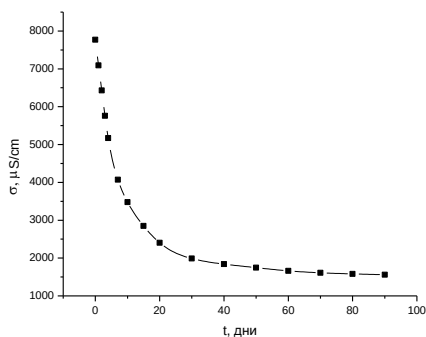


Фигура 23. Изменение на pH на разтвора на амониевия цианат като функция от времето при температура 25°C

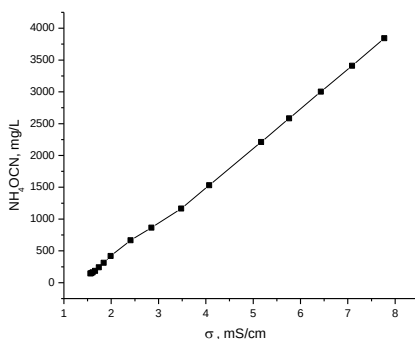
От представените до тук фигури може да се заключи, че при стайна температура и престой на разтвора на амониевия цианат в продължение на 90 дни сумарният процес на превръщането му до карбамид и хидролизата до амониеви карбонати протича почти напълно и с много по-голяма скорост в сравнение с обратния процес – разлагането на карбамида.

Изменението на рН на разтвора с времето е показано на фиг. 23. През първите 20 дни се наблюдава рязко повишение на рН последвано от значително по-бавно нарастване с тенденция за достигане на постоянна стойност. След съхранение на разтвора в продължение на 90 дни стойността на рН е 9.18. Стойностите на рН се определят от съотношението между концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и от техните количества в разтвора.

На фиг. 24 е представено изменението на проводимостта на разтвора на амониевия цианат с времето. Намалението на проводимостта се дължи на спонтанната конверсия на йоните на амониевия цианат в нейонното съединение карбамид. Вида на тази крива също потвърждава констатирания по-напред факт, че в началото процесът протича с много голяма скорост, която с течение на времето постепенно намалява.



Фигура 24. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на амониевия цианат в зависимост от времето при температура 25°С.



Фигура 25. Концентрация на амониевия цианат при съответните стойности на проводимостта на разтвора при 25°С за период от 90 дни.

Представената на фиг. 25 графична зависимост има за цел да се установи как се изменя проводимостта на разтвора на амониевия цианат в зависимост от неговата концентрация. Установено бе, че съществува строга линейна зависимост между тези два показателя. Това дава основание да се направи извода, че проводимостта в изследвания разтвор зависи основно от концентрацията на амониевия цианат, докато влиянието на концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ е значително по-слабо. От тази графика с известно приближение би могло да се определи експресно текущата концентрация на амониевия цианат по данни за електрическата проводимост на разтвора.

Ако сравним данните за равновесните константи на реакцията на изомеризация на амониевия цианат до карбамид ($K_a = 52052$) и на конверсията му до амониев карбонат ($K_a = 186729$) се вижда, че втората реакция протича в по-голяма степен, т.е. с течение на времето би трябвало почти всичият цианат да се хидролизира до амониев карбонат.

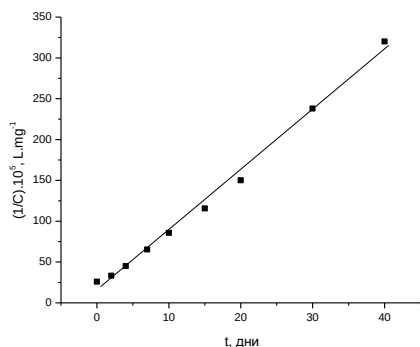
➤ **Кинетичен анализ на общия процес на превръщане на амониевия цианат във воден разтвор при 25° C**

Повечето от изследователите въз основа на проведен кинетичен анализ на процеса на превръщане на амониевия цианат до карбамид, стигат до извода, че това е реакция от втори порядък. Интегралната форма на кинетичното уравнение за този тип реакции е:

$$1/C = k.t \quad (15)$$

където: $1/C$ е реципрочната стойност на концентрацията на амониевия цианат в хода на реакцията; k – скоростната константа; t – времето.

Ако експерименталните данни се представят графично в координати $1/C = f(t)$ и се получи линейна зависимост това означава, че реакцията е от втори порядък, а от наклона на правата може да се изчисли скоростната константа.



Фиг. 27 Определяне порядъка на реакцията на превръщането на амониевия цианат по графичния метод.

Целта на настоящият анализ, бе да проверим дали нашите кинетични данни отговарят на всеобщото мнение, че тази реакция е от втори порядък. За тази цел въз основа на данните за изменението на концентрацията на амониевия цианат във времето при температура 25° C, изчислихме реципрочните стойности на концентрацията и ги представихме в графичен вид на фиг. 27. От вида на графичната зависимост може да приемем, че нашите експериментални данни също отговарят на твърденията, че реакцията на превръщане на амониевия цианат е от втори порядък. От наклона на правата е изчислена скоростната константа на реакцията: $k = 7.4 \times 10^{-5} L/mg.day$.

➤ **Изследване влиянието на концентрацията на продуктите от разлагането на карбамида върху стойностите на рН и проводимостта на разтвор на карбамид, съдържащ 20 % N**

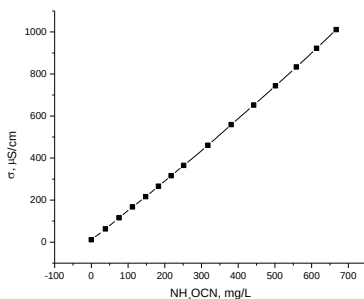
Целта на това изследване бе да се проследи как влияят продуктите от разлагането на карбамида във воден разтвор – амониевия цианат, амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат върху стойностите на рН и проводимостта при

поотделно, постепенно повишаване на тяхната концентрация в разтвор на карбамид. За целта предварително се приготвя разтвор на карбамид (р.а.) с концентрация 20 % N и към определен обем от него при непрекъснато разбъркване на електромагнитна бъркалка се добавят на малки порции с бюрета предварително приготвени разтвори на гореспоменатите соли. Правят се две паралелни изследвания, в единия случай след всяка добавена порция от изследваната сол се измерва рН на разтвора, а в другия – проводимостта. Получените резултати са представени в табличен и графичен вид.

Изследване влиянието на концентрацията на NH_4OCN

Изменението на рН в зависимост от концентрацията на NH_4CNO не сме измервали тъй като и двата разтвора на карбамида, и на NH_4CNO имат приблизително еднакви стойности на рН.

Получената линейна зависимост между концентрацията на амониевия цианат и електрическата проводимост на разтвора на фиг. 28, потвърждава извода, че проводимостта в изследвания разтвор зависи основно от концентрацията на амониевия цианат, докато влиянието на концентрациите на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ е значително по-слабо. От тази графика (фиг. 28) също може експресно и много точно да се определи концентрацията на амониевия цианат по данните за електрическата проводимост на разтвора.



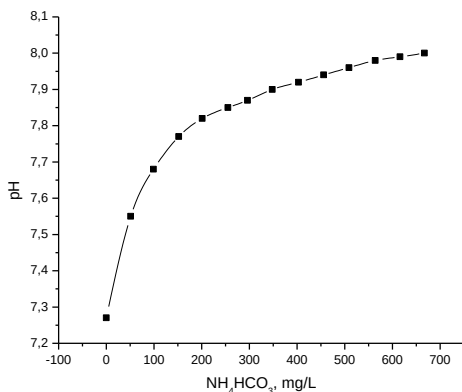
Фиг. 28. Зависимост на проводимостта на разтвори, получени при добавяне на NH_4OCN към разтвор на карбамид (р.а.).

От наклона на правата е изчислено изменението на проводимостта при повишаване на концентрацията на амониевия цианат с 1 mg/L : $\Delta\sigma = 1.50\mu\text{S/cm}$.

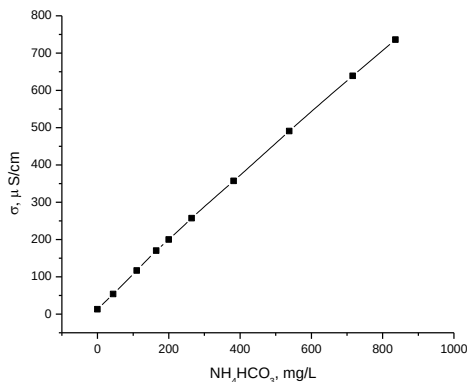
Изследване влиянието на концентрацията на NH_4HCO_3

Получените експериментални данни са представени на фиг. 29 и фиг. 30. Както се вижда от фиг. 29 с повишаване на концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат в разтвора рН първоначално рязко нараства, но постепенно това увеличение става по-слабо с тенденция за постигане на една постоянна стойност рН ~ 8.

Съществува линейна зависимост между концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат в разтвора и електрическата проводимост, представена на фиг. 30. От наклона на правата е изчислено изменението на проводимостта при повишаване на концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат с 1 mg/L : $\Delta\sigma = 0.86\mu\text{S/cm}$.



Фиг. 29. Зависимост на рН на разтвор на карбамид (р.а.) от концентрацията на NH_4HCO_3 в него.



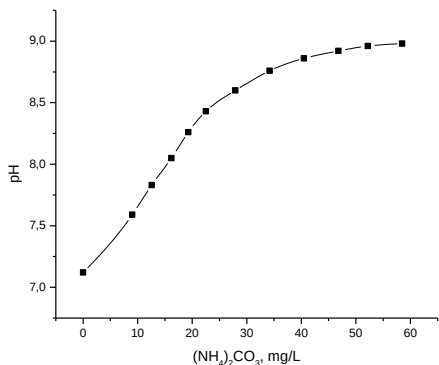
Фиг. 30. Зависимост на проводимостта на разтвор на карбамид (р.а.) от концентрацията на NH_4HCO_3 в него.



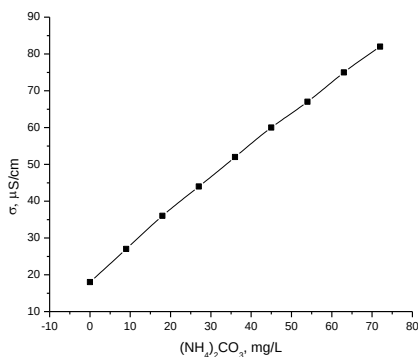
Изследване влиянието на концентрацията на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Получените експериментални данни са представени на фиг. 31 и фиг. 32. Вида на графичната зависимост на рН от концентрацията на амониевия карбонат в разтвора на карбамида (фиг. 31) е аналогичен на същата зависимост при добавяне на амониев хидрогенкарбонат (фиг. 29) с тази разлика, че се достига една по-висока постоянна стойност рН = 9.0. И в този случай, както при амониевия цианат и амониевия хидрогенкарбонат, между концентрацията на амониевия карбонат и електрическата проводимост на разтвора съществува линейна зависимост, представена на фиг. 32. От наклона на правата е изчислено изменението на проводимостта при повишаване на концентрацията на амониевия карбонат с 1 mg/L : $\Delta\sigma = 0.89\mu\text{S/cm}$

При сравняване на изменението на проводимостта на разтворите на трите изследвани соли (амониевия цианат, амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат) при едно и също изменение на концентрациите ($\Delta C = 1 \text{ mg/L}$) се вижда, че най-силно е влиянието на концентрацията на амониевия цианат: $\Delta\sigma = 1.50\mu\text{S/cm}$. Това е още едно допълнително потвърждение на извода, че проводимостта на разтворите от изследваните дотук системи зависи основно от концентрацията на амониевия цианат.



Фиг. 31. Зависимост на pH на разтвор на карбамид (р.а.) от концентрацията на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в него



Фиг. 32. Зависимост на проводимостта на разтвор на карбамид (р.а.) от концентрацията на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в него.

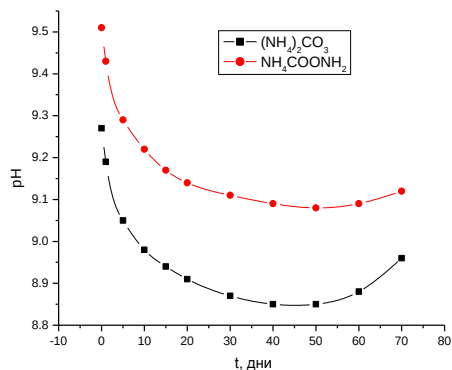


Изследване влиянието на амониевия карбонат и амониевия карбамат в разтвор на карбамид върху изменението на pH и σ във времето

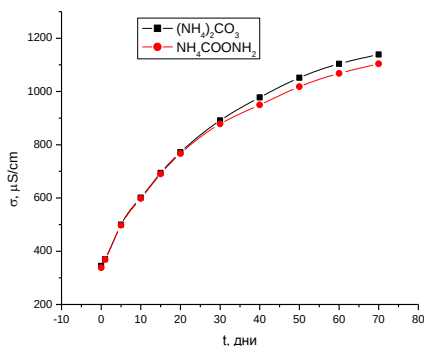
Целта на това изследване е да се проследи как влияят примесите от амониев карбонат и амониев карбамат, присъстващи в техническия карбамид (по стандарт тяхното количество се изразява и регламентира като свободен амоняк) върху изменението на pH и проводимостта във времето на разтвор от карбамид (р.а.), съдържащ 20 % N.

Получените резултати са представени на фиг. 33 и фиг. 34. От графичната зависимост на фиг. 33 се вижда, че в присъствието и на двете соли (примеси) стойностите на pH на разтворите на карбамида с течение на времето отначало намаляват, преминават през минимум на 40-тия – 50-тия ден и отново започват да се повишават.

Изменението на електрическата проводимост на разтворите във времето е показано на фиг. 34. С течение на времето проводимостите нарастват параболично, като в този случай за разлика от pH, кривите на електрическата проводимост почти съвпадат.



Фиг. 33. Влияние на амониевия карбонат и амониевия карбамат в разтвор на карбамид върху изменението на рН с времето.



Фиг. 34. Влияние на амониевия карбонат и амониевия карбамат в разтвор на карбамид върху изменението на електрическата проводимост с времето.

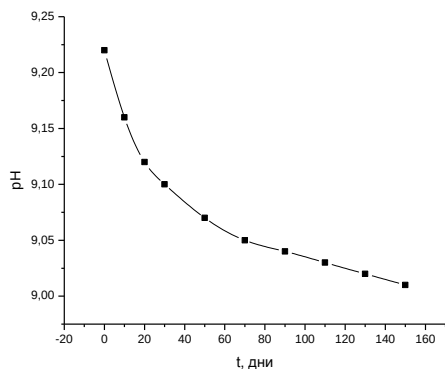
➤ Изследване влиянието на температурата върху разлагането на карбамид (техн.) във воден разтвор с концентрация 20 % N

Тази серия от експерименти има за цел да се изследва поведението във времето на воден разтвор на карбамид (20% N) при три температури 5, 25 и 45° C, т.е. обхванат е такъв температурен интервал, какъвто обикновено се среща при съхранението на течни торове в складовите помещения. За приготвянето на изходния разтвор е използвана мостра от промишлен, гранулиран карбамид, с какъвто ще се работи на практика при получаването на течни торове, съдържащи карбамид като източник на азот.

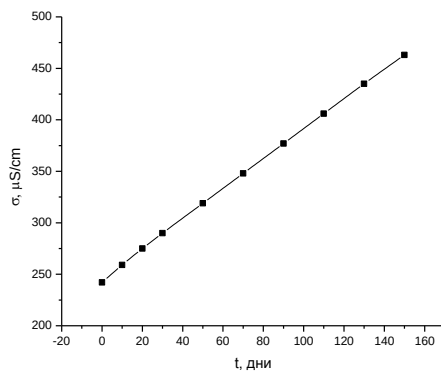
✓ Изследване разлагането на карбамид (техн.) при T = 5° C

От графичната зависимост на фиг. 35 се вижда, че с течение на времето рН на разтвора първоначално намалява рязко, а след това намалението е по-плавно, като има тенденция това намаление да продължи и след 150-тия ден.

За разлика от вида на графичната зависимост $pH = f(t)$, електрическата проводимост, представена на фиг. 36, нараства право пропорционално на времето за съхранение на разтвора при T = 5° C.



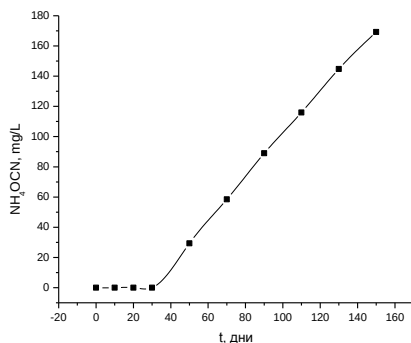
Фиг. 35. Изменение на рН на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5^{\circ}\text{C}$



Фиг. 36. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5^{\circ}\text{C}$

При съхранение на разтвора на карбамида при 5°C амониев цианат започва да се образува чак след 30 дни от началото на експеримента, съгласно графичната зависимост на фиг. 37. След това до 150-тия ден концентрацията на амониевия цианат нараства линейно с времето и достига една сравнително ниска стойност $170 \text{ mg/L NH}_4\text{OCN}$.

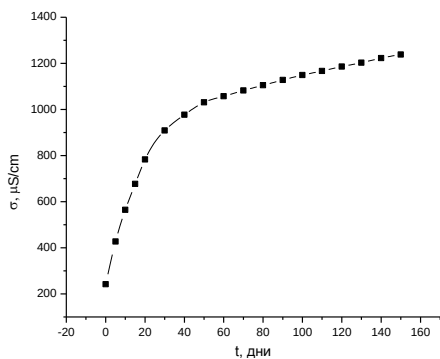
Данни за концентрациите на амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат не са представени тъй като при $T = 5^{\circ}\text{C}$ в продължение на 150 дни те не се образуват.



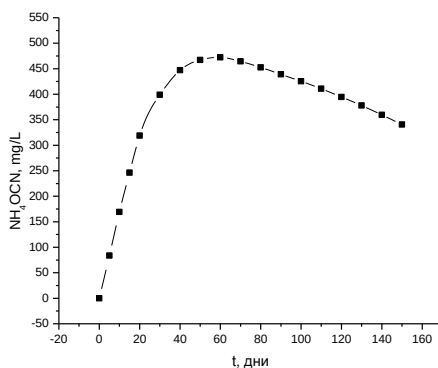
Фиг. 37. Изменение на концентрацията на амониев цианат в разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5^{\circ}\text{C}$

✓ Изследване разлагането на карбамид (техн.) при $T = 25^\circ \text{C}$

Рязкото нарастване на проводимостта в началото на процеса, представено на фиг. 39 се дължи на бързото натрупване на амониев цианат в разтвора през този период. С течение на времето концентрацията на амониевия цианат преминава през максимум (фиг. 40) и започва да намалява поради това, че след 60-тия ден значителна част от амониевия цианат в разтвора хидролизира до NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Независимо от това, че концентрацията на амониевия цианат след 60-тия ден започва да намалява проводимостта продължава да расте макар и с по-малка скорост поради значителното повишение на съдържанието на NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в разтвора за сметка на амониевия цианат. По-напред при изследване влиянието на примесите в карбамида бе показано, че NH_4OCN влияе по-силно върху проводимостта в сравнение с NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при еднакви концентрации. Това обяснява по-слабото нарастване на проводимостта след 40 дневен престой на разтвора.



Фиг. 39. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.

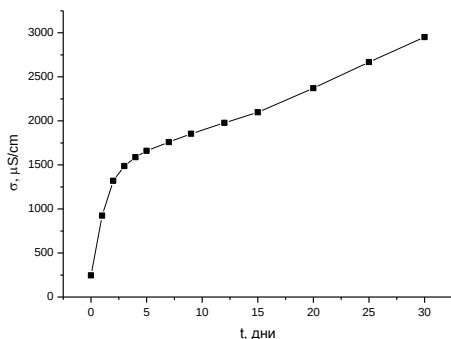


Фиг. 40. Изменение на концентрацията на NH_4OCN в разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 25^\circ \text{C}$

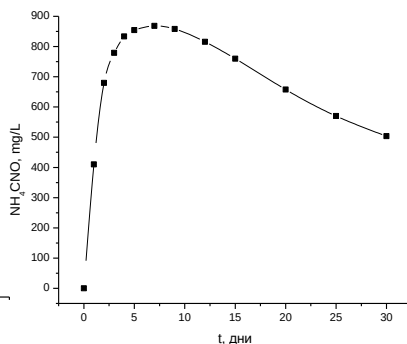
✓ Изследване разлагането на карбамид (техн.) при $T = 45^\circ \text{C}$

При температура 45°C за време 30 дни (фиг. 47) проводимостта достига до много по-висока стойност ($\sigma = 2952 \mu\text{S/cm}$) в сравнение с проводимостта при температура 25°C за време 150 дни ($\sigma = 1238 \mu\text{S/cm}$)

На фиг. 48 е показано изменението на концентрацията на амониевия цианат в разтвора с течение на времето. Тази крива преминава през максимум още на 7-ия ден, след което намалява до 504 mg/L в края на изследвания период, т.е. на 30-ия ден.

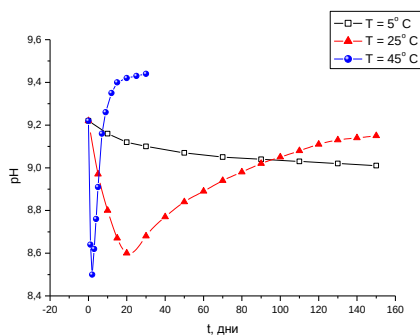


Фиг. 47. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 45^{\circ}\text{C}$.



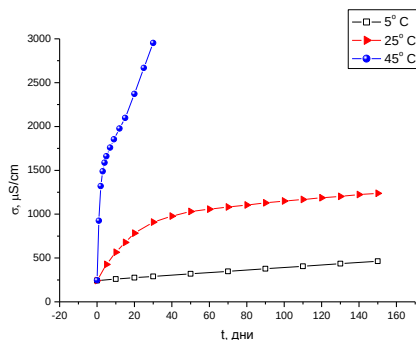
Фиг. 48. Изменение на концентрацията на NH_4OCN в разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 45^{\circ}\text{C}$

За да се направи визуално сравнение и представи по-нагледно влиянието на температурата, на фигури 54 - 56 са показани обединените графични зависимости на рН, електрическата проводимост и концентрацията на амониевия цианат в разтворите при трите изследвани температури 5, 25 и 45°C .

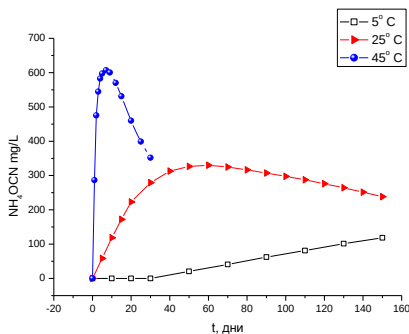


Фиг. 54. Изменение на рН на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5, 25$ и 45°C

Прави впечатление, че измененията на трите изследвани параметри с времето са сходни по характер за температури 25 и 45°C и се различават съществено от тези при температура 5°C . Това се дължи на много ниската скорост на процеса на разлагане на карбамида при тази температура. Например, при температура 5°C стойността на рН за да достигне минимума, така както е при другите две температури, ще е необходим много дълъг период от време. Същото се отнася и за останалите два параметъра - електрическата проводимост и концентрацията на амониевия цианат в разтвора. За време на съхранение на разтвора 150 дни при температура 5°C концентрацията на амониевия цианат не е достигнала максималната си стойност.



Фиг. 55. Изменение на електрическата проводимост на разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5, 25$ и 45°C .



Фиг. 56. Изменение на концентрацията на амониев цианат в разтвора на карбамид (техн.) с времето при $T = 5, 25$ и 45°C .

➤ Изследване възможността за стабилизиране на разтворите на карбамида (техн.) чрез използване на добавки

Целта на това изследване е да се провери възможността за стабилизиране на разтворите на карбамида (подтискане или забавяне на процесите на неговото разлагане) чрез използване на подходящи добавки. От проведените литературен обзор и експериментални изследвания бе установено, че стабилизиране на разтворите на карбамида може да се постигне чрез съхранението им при ниски температури около 5°C и при използване на подходящи буфери и амониеви соли.

Съхранението на разтворите на карбамида при ниски температури ($0 \div 5^\circ\text{C}$) е практически неприложимо за нашите цели. Поради това е изследвано влиянието на следните добавки: минерални киселини, амониеви соли на тези киселини, лимонена киселина и нейни соли, и буферни смеси. Положителната роля на амониевите соли се състои в това, че в тяхно присъствие равновесието на обратимия процес $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OCN}^-$ се измества наляво, т.е. потиска се образуването на цианатни йони и последващата им хидролиза до амониев карбонат. Минералните киселини и лимонената киселина поддържат ниски стойности на pH в разтвора и се избягва образуването на недисоцииран амоняк, а в присъствие на подходящи буфери pH на разтвора може да се поддържа в определени тесни граници. Освен това добавките са така подбрани с оглед на тяхната достъпност и възможност за прилагане в течния тор без да влияят отрицателно на неговите качества.

Приготвят се разтвори на карбамид (технически) с концентрация 20% N, към които се добавят в малки количества от изследваните добавки (в повечето случаи 3%) и така получените разтвори се разпределят в пластмасови шишетата от 100 ml. Шишетата с разтворите се съхраняват при температура 25° C в продължение на 150 дни.

За проследяване на действието на добавките върху стабилността на карбамида в разтвор периодично се отваря едно от шишетата и съдържанието му се анализира чрез измерване на pH и електрическата проводимост. От проведените до тук изследвания бе установено, че тези два параметъра са достатъчни за една ориентировъчна, експресна оценка на протичащите процеси в изследваните разтвори. Критериите за ефективността на добавките са стойности на pH на разтвора не по-високи от 7.1 и възможно най-ниски стойности на електрическата проводимост. Известно е, че течните торове с висока електрическа проводимост водят до забавяне развитието на растенията. При наличие в течния тор на микроелемента желязо (Fe^{2+}) той се утаява при $\text{pH} > 7.1$ дори ако се намира в хелатирано (EDTA) състояние.

❖ Разтвор на карбамид (20 % N) с добавки от минерални киселини

За изследване влиянието на времето върху стабилността на карбамидните разтвори в присъствие на добавки от минерални киселини решихме да работим с такива концентрации на киселините при които се постигат първоначални стойности на $\text{pH} \sim 3$.

За провеждане на изследванията бяха приготвени следните разтвори:

20 % N + 0.18 % HNO_3 , $\rho = 1.1203 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 0.19 % H_2SO_4 , $\rho = 1.1213 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 0.41 % H_3PO_4 , $\rho = 1.1235 \text{ g/cm}^3$

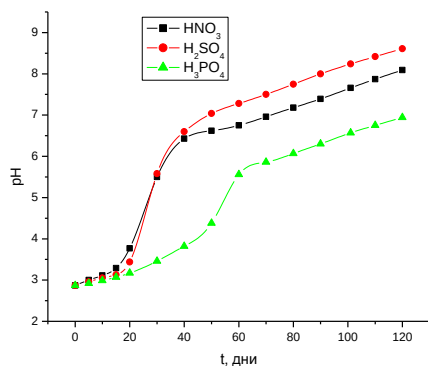
В табл. 19 и на фиг. 63, и фиг. 64 са представени измененията на pH и проводимостта на водните разтвори на карбамид в присъствие на трите минерални киселини. Количествата на тези минерални киселини бяха така подбрани, че да се получат разтвори с еднакви начални стойности на pH. Зависимостите $\text{pH} = f(t)$ представени на фиг. 63 имат еднакъв вид и за трите изследвани киселини, като в края на изследвания период най-голямо е повишението на pH на разтвора, съдържащ H_2SO_4 ($\text{pH}_{120} = 8.61$), а най-малко на разтвора с H_3PO_4 ($\text{pH}_{120} = 6.94$). Зависимостите $\sigma = f(t)$, представени на фиг. 64 за разтворите с HNO_3 и H_2SO_4 са аналогични, докато респективната крива за разтвора с H_3PO_4 е коренно различна, като в този случай проводимостта нараства експоненциално с времето. Независимо от това този разтвор е за предпочитане в практиката поради значително по-ниските стойности на pH през целия изследван период.

Таблица 19. Влияние на времето върху pH и проводимостта на разтвори на карбамид в присъствие на добавки от HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4

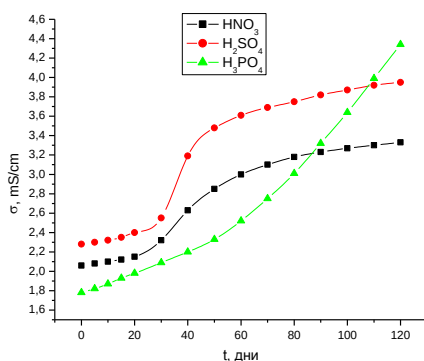
Време	Urea + HNO_3		Urea + H_2SO_4		Urea + H_3PO_4	
дни	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm
0	2.87	2.06	2.87	2.28	2.87	1.78
5	3.00	2.08	2.96	2.30	2.92	1.82
10	3.11	2.10	3.05	2.32	2.99	1.87
15	3.29	2.12	3.13	2.35	3.07	1.93
20	3.77	2.15	3.44	2.40	3.17	1.98
30	5.50	2.32	5.58	2.55	3.46	2.09
40	6.43	2.63	6.60	3.19	3.82	2.20
50	6.62	2.85	7.04	3.48	4.38	2.33
60	6.75	3.00	7.28	3.61	5.56	2.52
70	6.96	3.10	7.50	3.69	5.86	2.75
80	7.18	3.18	7.75	3.75	6.07	3.01
90	7.39	3.23	8.00	3.82	6.30	3.32
100	7.66	3.27	8.24	3.87	6.57	3.64
110	7.87	3.30	8.42	3.92	6.75	3.99
120	8.09	3.33	8.61	3.95	6.94	4.34
	$\Delta\text{pH}=5.22$	$\Delta\sigma=1.27$	$\Delta\text{pH}=5.74$	$\Delta\sigma=1.67$	$\Delta\text{pH}=4.07$	$\Delta\sigma=2.56$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{120} - \text{pH}_0$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{120} - \sigma_0$$



Фигура 63. Изменение на pH на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от минерални киселини с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.



Фигура 64. Изменение на електрическата проводимост на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от минерални киселини с времето при $T = 25^\circ \text{C}$.

❖ Разтвор на карбамид (20 % N) с добавки от амониеви соли

В тази серия от изследвания е проследено влиянието на амониевите соли на трите минерални киселини: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. За целта бяха приготвени следните разтвори:

20 % N + 3 % NH_4NO_3 , $\rho = 1.1320 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 3 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\rho = 1.1365 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 3 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\rho = 1.1355 \text{ g/cm}^3$

В табл. 20 и на фиг. 65, и фиг. 66 са представени измененията на рН и проводимостта във времето на водните разтвори на карбамид в присъствие на амониеви соли на изследваните в предишната точка минерални киселини.

От фиг. 65 се вижда, че промяната на рН с времето за разтворите на карбамид с добавки от NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ е еднаква. На десетия ден се получава незначително понижаване на рН след което то нараства слабо до крайни стойности $\text{pH}_{150} = 7.61$ за ($\text{urea} + \text{NH}_4\text{NO}_3$) и $\text{pH}_{150} = 7.63$ за ($\text{urea} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

За разлика от гореспоменатите два разтвора кривата $\text{pH} = f(t)$ за разтвора на карбамида с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ е коренно различна. Независимо, че се започва от сравнително ниска начална стойност на рН, повишението ѝ с времето е значително $\Delta \text{pH}_{150} = 1.79$. Въпреки това крайната стойност на рН за този разтвор е най-ниска за тази серия от разтвори: $\text{pH}_{150} = 7.13$, така, че по отношение на показателя рН и трите разтвора са стабилни за продължителен период на съхранение и могат да се използват като листни торове.

В известна степен картината се повтаря и при проследяването на изменението на проводимостта с времето за тези три разтвора, представено на фиг. 66. Кривите $\sigma = f(t)$ за разтворите на карбамида с NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ са напълно идентични, като в този случай стойностите за проводимостта на разтвора на карбамида с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при едни и същи времена са по-високи от тези на разтвора на карбамида с NH_4NO_3 .

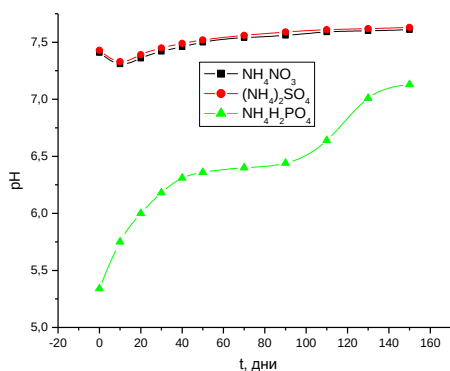
Вида на кривата за проводимостта на разтвора на карбамида с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ се различава от кривите за проводимостта на разтворите с NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и неговите стойности са значително по-ниски. И по този показател тази серия от разтвори е много подходяща за приложение като листен тор.

Таблица 20. Влияние на времето върху pH и проводимостта на разтвори на карбамид в присъствие на добавки от NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

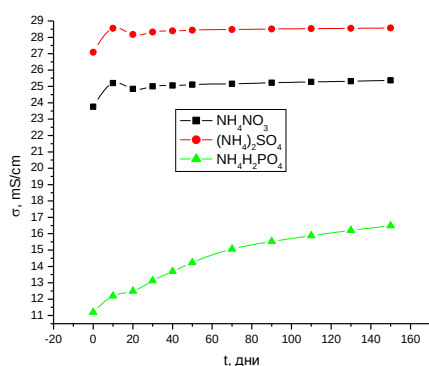
Време	Urea + NH_4NO_3		Urea + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Urea + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	
дни	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm
0	7.41	23.76	7.43	27.09	5.34	11.20
10	7.31	25.20	7.33	28.55	5.75	12.20
20	7.36	24.85	7.39	28.17	6.00	12.49
30	7.42	25.00	7.45	28.32	6.18	13.13
40	7.46	25.05	7.49	28.39	6.31	13.69
50	7.50	25.11	7.52	28.44	6.36	14.24
70	7.54	25.16	7.56	28.48	6.40	15.06
90	7.56	25.22	7.59	28.51	6.44	15.52
110	7.59	25.27	7.61	28.53	6.64	15.88
130	7.60	25.32	7.62	28.55	7.01	16.20
150	7.61	25.37	7.63	28.57	7.13	16.49
	$\Delta\text{pH}=0.20$	$\Delta\sigma=1.61$	$\Delta\text{pH}=0.20$	$\Delta\sigma=1.48$	$\Delta\text{pH}=1.79$	$\Delta\sigma=5.29$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{150} - \text{pH}_0$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{150} - \sigma_0$$



Фигура 65. Изменение на pH на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от амониеви соли с времето при $T = 25^\circ\text{C}$



Фигура 66. Изменение на електрическата проводимост на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от амониеви соли с времето при $T = 25^\circ\text{C}$

❖ **Разтвор на карбамид (20 % N) с добавки от минерални киселини и техните амониеве соли**

В тази серия от изследвания е проследено влиянието на добавки от минерални киселини и техните амониеве соли ($\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). За целта бяха приготвени следните разтвори:

20 % N + 3 % NH_4NO_3 + 0.56 % HNO_3 , $\rho = 1.1358 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 3 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1.18 % H_2SO_4 , $\rho = 1.1458 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 3 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 5.72 % H_3PO_4 , $\rho = 1.1693 \text{ g/cm}^3$

Таблица 21. Влияние на времето върху рН и проводимостта на разтвори на карбамид в присъствие на добавки от минерални киселини и техните амониеве соли

Време	U + NH_4NO_3 + HNO_3		U + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2SO_4		U + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + H_3PO_4	
дни	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm
0	2.15	32.16	2.22	32.20	2.31	17.06
10	2.30	33.82	2.31	34.46	2.32	18.14
20	2.34	32.24	2.32	32.55	2.33	17.27
30	2.38	33.07	2.33	33.44	2.34	17.95
40	2.42	33.80	2.35	34.19	2.35	18.55
50	2.51	34.15	2.40	34.51	2.37	18.90
60	2.61	33.92	2.47	34.30	2.39	18.88
70	2.73	33.60	2.53	34.25	2.42	18.78
90	2.99	33.82	2.63	34.77	2.46	19.02
110	3.65	34.36	2.73	35.58	2.50	19.55
130	5.83	34.81	2.83	36.22	2.55	20.05
150	6.11	34.71	2.95	36.18	2.61	20.44
	$\Delta\text{pH}=3.96$	$\Delta\sigma=2.55$	$\Delta\text{pH}=0.73$	$\Delta\sigma=3.98$	$\Delta\text{pH}=0.30$	$\Delta\sigma=3.38$

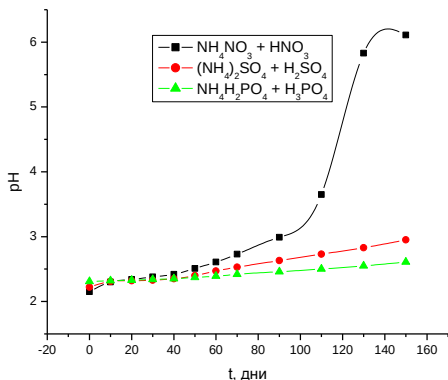
$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{150} - \text{pH}_0$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{150} - \sigma_0$$

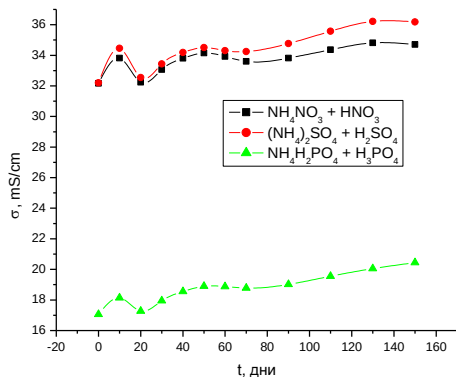
В табл. 21 и на фиг. 67, и фиг. 68 са представени измененията на рН и проводимостта на водните разтвори на карбамид в присъствие на трите минерални киселини и техните амониеве соли. Съдържанието на солите (3 %) е същото както в т. 7.2, а съдържанието на киселините е така подбрано, че рН на изходните разтвори да бъдат ниски и еднакви по стойност.

Повишенията на стойностите на рН на разтворите ($\text{urea} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) и ($\text{urea} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$) през изследвания период са незначително $\Delta\text{pH}_{150} = 0.73$, респективно $\Delta\text{pH}_{150} = 0.30$ (фиг. 67), докато в разтвора, съдържащ ($\text{urea} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$) след 110 ден се наблюдава рязко повишаване на рН, като независимо от това крайната стойност $\text{pH}_{150} = 6.11$ също е приемлива за нашите цели.

Зависимостите $\sigma = f(t)$, представени на фиг. 68 са много сходни по вид и за трите изследвани разтвора, като повишенията $\Delta\sigma_{150}$ са незначителни. Зависимостите $\sigma = f(t)$, за разтворите (urea+ NH_4NO_3 + HNO_3) и (urea+ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + H_2SO_4) не само, че са сходни по вид, но имат почти еднакви стойности. Най-ниски стойности на проводимостта притежава разтворът, съдържащ (urea+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + H_3PO_4).



Фигура 67. Изменение на pH на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от минерални киселини и техните амониеви соли с времето при $T = 25^\circ\text{C}$



Фигура 68. Изменение на ел. проводимост на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от минерални киселини и техните амониеви соли с времето при $T = 25^\circ\text{C}$

❖ Разтвор на карбамид (20 % N) с добавки от цитратни буфери

В тази серия от изследвания е проследено влиянието на добавки от цитратни буфери: лимонена киселина, калиев цитрат и (лимонена киселина + глицин). За целта бяха приготвени следните разтвори:

20 % N + 3 % лимонена киселина, $\rho = 1.1320 \text{ g/cm}^3$

20 % N + 3 % калиев цитрат, $\rho = 1.1335 \text{ g/cm}^3$

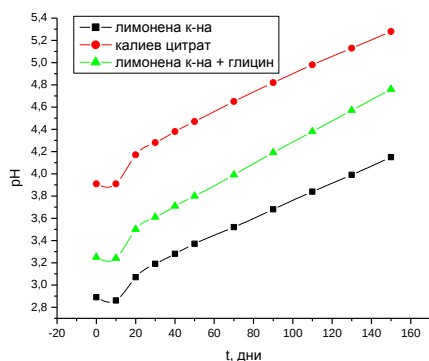
20 % N + 3 % (2 % лимонена киселина + 1 % глицин), $\rho = 1.1313 \text{ g/cm}^3$

В табл. 22 и на фиг. 69, и фиг. 70 са представени измененията на pH и проводимостта на водните разтвори на карбамид в присъствие на добавки от цитратни буфери. Изменението на pH на трите изследвани разтвори от тази серия с времето, представени на фиг. 69 са напълно идентични. Почти през целият период pH нараства линейно с леко понижение (минимум) при $t = 10$ дни. В края на изследвания период най-висока е стойността на pH на разтвора с добавка от калиев цитрат ($\text{pH} = 5.28$), а най-ниска с добавка от лимонена киселина $\text{pH} = 4.15$. По отношение на показателя pH и трите разтвора са стабилни за период на съхранение минимум 5 месеца и могат да се използват като листни торове.

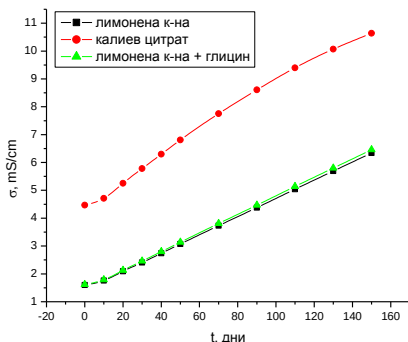
Аналогични са и кривите представени на фиг. 70, показващи повишението на електрическата проводимост с времето. Особено тук е това, че графиките за добавките от лимонена киселина и от (лимонена киселина + глицин) съвпадат напълно и са с по-ниски стойности на проводимостта в сравнение с добавката от калиев цитрат. Съгласно представените данни най-подходящият вариант за течен тор от тази серия е разтворът на карбамид с добавки от лимонена киселина и от (лимонена киселина + глицин).

Таблица 22. Влияние на времето върху рН и проводимостта на разтвори на карбамид в присъствие на добавки от цитратни буфери

Време	U + лим. киселина		U + калиев цитрат		U + л. к-на + глицин	
дни	рН	σ , mS/cm	рН	σ , mS/cm	рН	σ , mS/cm
0	2.89	1.60	3.91	4.47	3.25	1.62
10	2.86	1.76	3.91	4.71	3.24	1.79
20	3.07	2.09	4.17	5.25	3.50	2.13
30	3.19	2.41	4.28	5.78	3.61	2.46
40	3.28	2.74	4.38	6.30	3.71	2.80
50	3.37	3.07	4.47	6.81	3.80	3.14
70	3.52	3.73	4.65	7.75	3.99	3.81
90	3.68	4.38	4.82	8.61	4.19	4.47
110	3.84	5.04	4.98	9.40	4.38	5.14
130	3.99	5.69	5.13	10.07	4.57	5.80
150	4.15	6.34	5.28	10.64	4.76	6.46
	$\Delta\text{pH}=1.26$	$\Delta\sigma=4.74$	$\Delta\text{pH}=1.37$	$\Delta\sigma=6.17$	$\Delta\text{pH}=1.51$	$\Delta\sigma=4.84$
$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{150} - \text{pH}_0$				$\Delta\sigma = \sigma_{150} - \sigma_0$		



Фигура 69. Изменение на рН на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от цитратни буфери с времето при $T = 25^\circ \text{C}$



Фигура 70. Изменение на електрическата проводимост на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от цитратни буфери с времето при $T = 25^\circ \text{C}$

❖ Разтвор на карбамид (20 % N) с добавки от фосфатни буфери

В тази серия от изследвания е проследено влиянието на добавки от фосфатни буфери: $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$, $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$ и $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{лим. к-на})$. За целта бяха приготвени следните разтвори:

Urea + 3 % $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ (2 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), $\rho = 1.1359 \text{ g/cm}^3$

Urea + 3 % $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4)$ (1.5 % KH_2PO_4 + 1.5 % K_2HPO_4), $\rho = 1.1389 \text{ g/cm}^3$

Urea + 3 % $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{лим. к-на})$ (1 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 2 % лим. к-на), $\rho = 1.2330 \text{ g/cm}^3$

Таблица 23. Влияние на времето върху pH и проводимостта на разтвори на карбамид в присъствие на добавки от фосфатни буфери

Време	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{лим. к-на}$	
дни	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm	pH	σ , mS/cm
0	6.73	13.26	7.03	11.88	3.45	5.02
10	6.66	13.53	6.98	12.22	3.28	5.29
20	6.69	13.72	7.04	12.50	3.39	5.45
30	6.72	14.52	7.10	13.40	3.49	6.05
40	6.71	14.80	7.16	13.88	3.57	6.38
50	6.73	15.02	7.21	14.25	3.65	6.72
70	6.78	15.30	7.30	14.76	3.81	7.37
90	6.81	15.57	7.35	15.22	4.02	8.00
110	6.85	15.85	7.39	15.61	4.23	8.68
130	6.91	16.09	7.45	15.98	4.48	9.33
150	7.03	16.36	7.59	16.36	4.75	10.01
	$\Delta\text{pH}=0.30$	$\Delta\sigma=3.10$	$\Delta\text{pH}=0.56$	$\Delta\sigma=4.48$	$\Delta\text{pH}=1.30$	$\Delta\sigma=4.99$

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{150} - \text{pH}_0$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{150} - \sigma_0$$

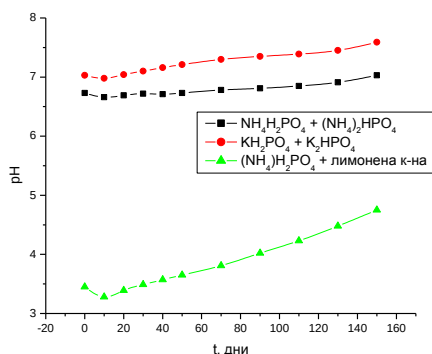
При приготвянето на буфера от амониєви фосфати се избрали масово съотношение $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2 : 1$, тъй като при това съотношение сместа от двете соли притежава максимална разтворимост. Това е от съществено значение, ако тази буферна смес се използва в значително по-голяма концентрация с цел получаването на NP течни торове.

Буферът от калиєви фосфати е с масово съотношение $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{K}_2\text{HPO}_4 = 1 : 1$ тъй като при това съотношение се постига максимален буферен капацитет от двойката йони $\text{H}_2\text{PO}_4^- : \text{HPO}_4^{2-}$.

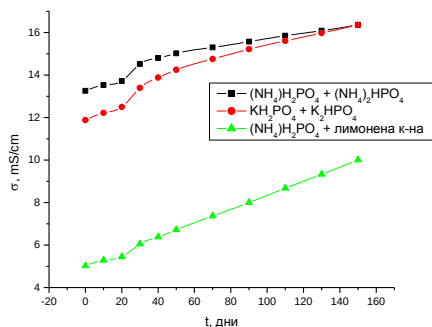
Третата буферна смес ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ +лимонена киселина) е подбрана така, защото двете съединения поотделно показаха много добър ефект, а освен това от аналитичната химия е известно, че при смесване на два буфера се получава адитивен ефект.

Измененията на рН и проводимостта на водните разтвори на карбамид в присъствие на добавки от фосфатни буфери са представени в табл. 23 и на фиг. 71, и фиг. 72. Както се вижда от фиг. 71, рН на разтворите на карбамид с добавки от амониев и от калиеви фосфати много слабо се повишава през целия изследван период. По-различно е изменението на рН на разтвора на карбамид с добавка от ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ +лим. к-на). Тук повишението на този параметър с времето е по-силно изразено, но въпреки това крайната стойност рН = 4.8 е най-ниска от трите изследвани добавки.

При проследяване на изменението на електрическата проводимост с времето, представена на фиг. 72 се вижда, че и тук добавката от ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ +лим. к-на) се оказва най-ефективна в сравнение с добавките от амониев и калиеви фосфати, при това разликата между тях е доста голяма.



Фигура 71. Изменение на рН на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от фосфатни буфери с времето при $T = 25^\circ \text{C}$



Фигура 72. Изменение на електрическата проводимост на разтворите на карбамид (техн.) с добавки от фосфатни буфери с времето при $T = 25^\circ \text{C}$

Таблица 24. Обобщени данни за влиянието на всички изследвани добавки върху показателите рН и σ на разтвори, съдържащи карбамид (20% N) при температура 25° C в края на изследвания период от време

№	Вид на добавката	pH_{150}	σ_{150}	ΔpH	$\Delta \sigma$
-	-	-	mS/cm	-	mS/cm
1	Urea без добавка	9.15	1.24	0.55	1.00
2	Urea + HNO_3 , (t=120 дни)	8.09	3.33	5.22	1.27
3	Urea + H_2SO_4 , (t=120 дни)	8.61	3.95	5.74	1.67
4	Urea + H_3PO_4 , (t=120 дни)	6.94	4.34	4.07	2.56
5	Urea + NH_4NO_3	7.61	25.37	0.20	1.61
6	Urea + $(NH_4)_2SO_4$	7.63	28.57	0.20	1.48
7	Urea + $NH_4H_2PO_4$	7.13	16.49	1.79	5.29
8	Urea + NH_4NO_3 + HNO_3	6.11	34.71	3.96	2.55
9	Urea + $(NH_4)_2SO_4$ + H_2SO_4	2.95	36.18	0.73	3.98
10	Urea + $NH_4H_2PO_4$ + H_3PO_4	2.61	20.44	0.30	3.38
11	Urea + лимонена киселина	4.15	6.34	1.26	4.74
12	Urea + калиев цитрат	5.28	10.64	1.37	6.17
13	Urea + лим. к-на + глицин	4.76	6.46	1.51	4.84
14	Urea + $NH_4H_2PO_4$ + $(NH_4)_2HPO_4$	7.03	16.36	0.30	3.10
15	Urea + KH_2PO_4 + K_2HPO_4	7.59	16.36	0.56	4.48
16	Urea + $NH_4H_2PO_4$ + лим. к-на	4.75	10.01	1.30	4.99

pH_{150} и σ_{150} са стойностите на рН и σ отчетени на 150-тия ден. Изключение правят само разтворите на карбамид с добавки от минерални киселини, където крайните стойности на рН и σ са отчетени на 120-тия ден.

$$\Delta pH = pH_{150} - pH_0, \quad \Delta \sigma = \sigma_{150} - \sigma_0$$

От представените в табл. 24 обобщени данни се вижда, че по отношение на двата изследвани параметъра рН и σ , най-добри резултати са получени с добавки от H_3PO_4 (№ 4), лимонена к-на (№ 11) и лим. к-на + глицин (№ 13).

Общи изводи

Изследван е процесът на разлагане на чист карбамид (р.а.) във воден разтвор при температура 25° С и е установено, че:

1. При съхранение на разтвора в продължение на 150 дни при температура 25° С степента на разлагане на карбамида до амониев цианат е незначителна $\alpha = 0.17\%$, което е потвърдено и с термодинамичен анализ. При тези условия равновесието на този обратим процес е силно изтеглено в посока на изходния компонент – карбамида.
2. Поради протичането на хидролиза на част от амониевия цианат до амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат с течение на времето неговата концентрация преминава през максимум, рН на разтвора нараства, а към края на изследвания период се усеща и мирис на амонак.

Изследван е процесът на конверсия на амониевия цианат във воден разтвор при температура 25° С и е установено, че:

3. Преобладаващата част от амониевия цианат се превръща в карбамид и се съпровожда с частична хидролиза до амониеви карбонати. Повишението на рН на разтвора с времето се дължи на натрупването на амониеви карбонати, а намалението на проводимостта на спонтанната конверсия на йоните на амониевия цианат в нейното съединение карбамид.
4. При престой на разтвора на амониевия цианат в продължение на 90 дни при температура 25° С сумарният процес на превръщането му до карбамид и хидролизата до амониеви карбонати протича почти напълно $\alpha = 96.3\%$, и с много по-голяма скорост в сравнение с обратния процес – разлагането на карбамида.

Изследвано е влиянието на концентрацията на продуктите от разлагането на карбамида върху стойностите на рН и проводимостта на разтвор на карбамид (р.а.) и е установено, че:

5. Промяната в концентрацията на амониевия цианат не влияе върху стойността на рН на разтвора. Съществува линейна зависимост между концентрацията на амониевия цианат и електрическата проводимост на разтвора.
6. С повишаване на концентрацията на амониевия хидрогенкарбонат и на амониевия карбонат в разтвора рН първоначално рязко нараства, но постепенно това увеличение става по-слабо с тенденция за постигане на една постоянна стойност.
7. При сравняване на изменението на проводимостта на разтворите с трите изследвани соли (амониевия цианат, амониевия хидрогенкарбонат и амониевия карбонат) при едно и също повишение на концентрациите ($\Delta C = 1 \text{ mg/L}$) най-силно е влиянието на концентрацията на амониевия цианат.

Изследван е процесът на разлагане на технически карбамид във воден разтвор при температури 5, 25 и 45° С и е установено, че:

8. При съхранение на разтвора на карбамида при температура 5° С скоростта на неговото разлагане се забавя значително. Амониев цианат започва да се образува след 30-тия ден от началото на експеримента.
9. При температури 25 и 45° С скоростта на разлагане на карбамида нараства, съществено. рН на разтвора първоначално намалява, преминава през минимум, след което започва да плавно да нараства.

Изследвана е възможността за стабилизиране на разтворите на технически карбамид чрез използване на подходящи добавки и е установено, че:

10. Чрез периодично отчитане на два много лесно регистрируеми и точни параметъра – рН и проводимост, може да се проследи възможността за стабилизиране на разтворите на карбамида чрез внасяне на подходящи добавки.
11. Най-добри резултати са получени с добавки от H_3PO_4 , лимонена киселина и лимонена киселина+глицин. Всички изследвани стабилизиращи добавки, макар и в различна степен, забавят или задържат процеса на разлагане на карбамидния разтвор. Това дава възможност за съхранението му през продължителен период от време и приложението му в качеството на течен тор за листно подхранване на растенията.

Научни и научно-приложни приноси

1. За първи път е проведено цялостно изследване на поведението на концентриран разтвор на карбамид при продължително съхранение чрез периодичен анализ на разтворите.
2. Разработени са подходящи методики за обстоен анализ на изследваните разтвори с помощта на които бе постигнато пълно охарактеризиране на техният състав и изясняване на механизмите на протичащите процеси.
3. За първи път е изследвана и доказана възможността за стабилизиране на карбамидните разтвори за продължителен период от време чрез внасяне на подходящи за течните торове различни видове добавки при това в минимални количества.
4. За постигането на тази цел е разработена експресна методика за анализ на разтворите, състояща се в периодично измерване на два много точни и лесно регистрируеми параметри – рН и електрическа проводимост .
5. С повечето от изследваните добавки се внасят и допълнителни хранителни елементи (Р, К, S). При добавянето им в по-големи количества се постига допълнителен ефект, т. е. освен стабилизиране на разтвора на карбамида се получават и съответните NP и NPK течни торове.
6. Карбамидният разтвор освен самостоятелно обикновено се използва и като базов разтвор за получаване на течни торове, съдържащи и други хранителни елементи. Голямото разнообразие от ефективно действащи стабилизиращи добавки позволява избора на подходяща такава в зависимост от хранителния елемент присъстващ в разтвора, при което да се избегне получаването на неразтворими соли и тяхното утаяване.

Списък на научните публикации, свързани с дисертационната работа

1. Lilov, Ml., Kirilov, Pl., "Decomposition of 8 mol•L⁻¹ Urea Solution at 298.15 K", Journal of Solution Chemistry, 2018, 47, 930–938 (Impact Factor 1.401)
2. Lilov, Ml., Kirilov, Pl., "Conversion of ammonium cyanate solution at 293.15 K", Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 53, 5, 2018, 872-877
3. Lilov, Ml., Kirilov, Pl., "Stability of urea solutions in the presence of mineral acids and their ammonium salts", Journal of Chemical Technology and Metallurgy, (in print)

Участие в конференции и постерни сесии

1. Мл. Лилов, Пл. Кирилов, "Поведение на водни разтвори на карбамид във времето в присъствие на HNO₃, H₂SO₄ и H₃PO₄" (Behavior of the urea aqueous solutions in the presence of HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄), XIII НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ НА ХТМУ, София, 20 май, 2016 г.
2. Мл. Лилов, Пл. Кирилов, „Разлагане на карбамид във водни разтвори“, (Decomposition of urea in aqueous solutions), XIV НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ ЗА МЛАДИ УЧЕНИ, ДОКТОРАНТИ И СТУДЕНТИ НА ХТМУ, София, 19 май, 2017 г.