



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

инж. Калина Деянова Камбурова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

КОМПЛЕКСЕН ТЕЧЕН ТОР ЗА ЛИСТНО ПОДХРАНВАНЕ -
ПОЛУЧАВАНЕ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност
”Технология на неорганичните вещества”

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

Научно жури: 1. проф. д-р инж. Иван Грънчаров – председател
2. проф. д-р Александър Ленчев – рецензент
3. доц. д-р инж. Пламен Кирилов
4. доц. д-р Мича Каравастева
5. доц. д-р Снежана Магаева

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 188 страници и съдържа 73 фигури и 33 таблици. Цитирани за 486 литературни източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични и електрохимични производства” при ХТМУ- София”, състояло се на 28.07.2010 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 29.06.2011 г. от 15 часа в зала 424 сграда „А” на ХТМУ.

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

Легенда на използваните символи:

$K_xH_yPO_4$ – смес от KH_2PO_4 и K_2HPO_4 ;

K/P – масово съотношение $\omega(K_2O) : \omega(P_2O_5)$;

$\omega(i)$ – масова част на компонента i ;

$\omega(i)_s$ – масова част на компонента i в сухата смес;

$\omega(i)_{aq}$ – масова част на компонента i в разтвора;

S – разтворимост, g/100 g H_2O ;

ρ_{20} – пикнометрична плътност при 20°C, g/cm³;

RH – относителната влажност, %;

CRH – критичната относителна влажност (отн. влажност над наситените разтвори), %;

SI – соли индекс;

ASI – соли индекс за единица хранително вещество;

σ – електропроводимост, mS/cm;

μ – вискозитет, mPa.s

n – коефициент на пречупване (рефракция);

γ – повърхностно напрежение, mN/m;

π – буферен капацитет;

α – степен на пълзяща кристализация, %;

T_{cr} – температура на кристализация, °C;

K_m – масов индекс за корозия, g/m².h;

R_c – скорост на корозия, mm/y;

$\Delta H_{f,298}^0$ – стандартна енталпия на образуване на химичното съединение, kJ/mol;

ΔH_r – стандартна енталпия на реакцията, kJ/mol.

УВОД

За нормалното развитие на растенията са необходими не само определени количества хранителни вещества, но и в нужното съотношение, и внесени на подходящ етап от тяхното развитие. Те усвояват хранителните вещества през целия период на вегетация, но интензивността на този процес през различните фенофази, е различна. В отделните фенофази се променя и потребността на растението от отделните хранителни елементи.

Следователно, изхождайки от специфичните особености на отделните култури, за създаване на оптимални условия за тяхното хранене в различните фенофази са необходими разнообразни по състав специални торове. Специални торове се наричат сложни композиции, съдържащи необходимите хранителни елементи в различни съчетания и отчитащи биологичните особености на минералното хранене на различните култури.

Специалните торове могат да се прилагат по различни начини: листно подхранване (изпръскване върху листната маса), фертигация (вносяне с поливната вода), хидропоника (безпочвено отглеждане на растенията с използване само на хранителни разтвори), стартерно подхранване (при засяване и трансплантиране на разсад), предпосевна обработка на семената и др. Най-голямо приложение е намерило листното подхранване на растенията.

Основните изисквания по отношение на физикохимичните свойства на листните торове са: висока концентрация на хранителните елементи и подходящо съотношение между тях, съобразно вида на културата и почвените свойства; висока скорост на абсорбция и пенетрация в листната тъкан; стабилност при продължително съхранение, ниска температура на кристализация; нисък солеви индекс (минимален риск от пригори по листата); нисък парен натиск (ниска скорост на изпарение); висок буферен капацитет; отсъствие на пълзяща кристализация; минимална корозионна активност и др.

Окачествяването на тези торове е много по-трудно в сравнение с торовете за основно торене, поради по-високите изисквания предявявани към тях.

Изложените обстоятелства обуславят актуалността на изследвания за получаване на листни течни торове с показатели, отговарящи на съвременните изисквания към тях и разработването на методики за тяхното физикохимично охарактеризиране и приложение.

В литературния обзор е направен преглед на:

- 1) суровините за получаване на специални течни торове и техните основни свойства;
- 2) основните физикохимични свойства на специалните течни торове и методите за тяхното определяне;
- 3) начините за приложение на специалните течни торове;
- 4) правилата за съхранение на течните торове;
- 5) екологичните аспекти на торенето.

ОБЩИ ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР:

1. От физиологична гледна точка листното подхранване е особено ефективно за отстраняване индуциран недостиг на макро- и микроелементи в растенията, за преодоляване стресовите състояния в растителния организъм, и за повишаване физиологичната ефективност на кореновата система. Освен това, листното подхранване може да бъде проведено заедно с растителнозащитните мероприятия, т.е. едновременно внасяне с един разтвор на течния тор и пестицидите.

2. Най-подходящата форма на листните торове е течната, поради многото предимства в сравнение с твърдите такива - по-високо съдържание на хранителни елементи в единица обем, хомогенно разпределение на хранителните елементи, бързо и лесно приготвяне на работните разтвори, за получаването им могат да се използват и хигроскопични соли, запазват качествата си при продължително съхранение.

3. Поради изключителното многообразие от предлаганите на пазара листни торове се налага въвеждането на критерии, характеризиращи тяхната ефективност. До сега няма разработена и унифицирана единна методика за пълно охарактеризиране на листните течни торове както у нас така и в чужбина.

4. Най-подходящите суровини за получаване на висококонцентрирани НРК листни течни торове са карбамид и калиеви фосфати, респективно фосфорна киселина и калиев хидроксид. Те се отличават с много добри комплексни физикохимични свойства и много висока степен на пенетрация в листната тъкан на растенията.

5. Данните за физикохимичните свойства на наситените разтвори на KH_2PO_4 и K_2HPO_4 са много оскъдни, а за разтвори от техни смеси въобще отсъстват.

6. В последните години се изпитва все по-голям дефицит от вторични хранителни елементи и особено на сяра в почвата. Тиосулфатите, характеризиращи се с високите си разтворимост и съдържание на сяра са много подходящи като компоненти на листните течни торове за преодоляване недостига на сяра.

7. Най-подходяща форма за внасяне на микроелементи с листните торове е хелатната, а най-често използваният и най-ефективен, за сега, хелатообразувач агент е EDTA.

ОСНОВНА ЦЕЛ НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

Отчитайки всичко изложено като основна цел на дисертационния труд бе поставена получаването на комплексен течен тор за листно подхранване на базата на карбамид, фосфорна киселина, калиев хидроксид и микроелементи в хелатна форма, отговарящ в максимална степен на съвременните високи изисквания по отношение на този вид торове.

ЗА ПОСТИГАНЕТО НА ТАЗИ ЦЕЛ БЯХА ПОСТАВЕНИ СЛЕДНИТЕ ЗАДАЧИ:

1. Да се изследват разтворимостта и основните физикохимични свойства на системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, и на тази основа да се определи оптималния състав на разтвора, съдържащ калиеви фосфати, удовлетворяващ изискванията към листните течни торове.

2. Да се изследва възможността за получаване на РК течни торове с различни съотношения $\omega(\text{K}_2\text{O}) : \omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ на базата на калиеви фосфати чрез добавяне и на други фосфор и калий съдържащи компоненти.

3. Да се изучат условията за получаване на течен микротор, РК и NPK течни торове с микроелементи на основата на калиеви фосфати, други торови компоненти и разтвор на микроелементи.

4. Разработване на физико-химичните и технологични основи на получаването на РК и NPK течни торове с микроелементи от фосфорна киселина, калиев хидроксид, карбамид и разтвор на микроелементи.

5. Да се установи агрохимическата ефективност на листното подхранване на редица селскостопански култури с балансиран комплексен NPK течен тор с микроелементи чрез провеждане на полеви изпитания.

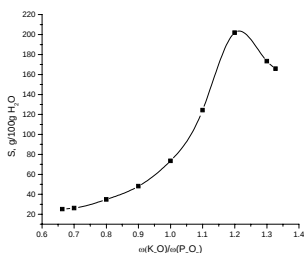
Изследване на разтворимостта в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и физикохимично охарактеризиране на получените разтвори

Разтворимостта в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ е определена при температура 25°C по разработен от нас, модифициран изотермичен метод, при различни съотношения: $\omega(\text{K}_2\text{O}) : \omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ в интервала от $\text{K/P} = 0.663$ (100% KH_2PO_4) до $\text{K/P} = 1.327$ (100% K_2HPO_4). Схемата на опитната инсталация е дадена на фигура 1.

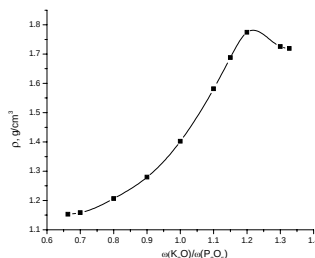


Фиг.1. Схема на опитната инсталация

На фигура 2 е представена зависимостта на разтворимостта от съотношението K/P на изследваните смеси. От фигурата се вижда, че разтворимостта се увеличава с нарастване на съотношението K/P , и достига максимална стойност $S = 201.9 \text{ g/100g H}_2\text{O}$ при $\text{K/P} = 1.2$, след което намалява незначително.



Фиг.2. Разтворимост в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C като функция на масовото съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$



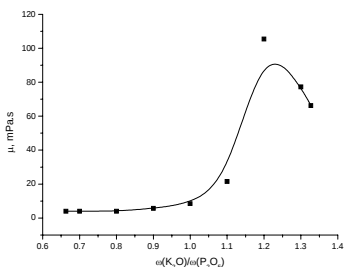
Фиг.3. Плътност на наситените при 20°C разтвори в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ като функция на масовото съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$

Плътност Плътността е определена при 20°C, с помощта на пикнометър от 25 ml. Истинската плътност на разтвора се изчислява по формулата: $\rho_{20} = d_{20}^{20} \cdot 0.998203 \text{ g/cm}^3$.

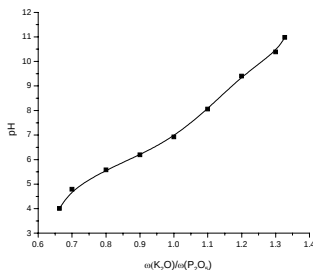
Зависимостта на плътността от съотношението К/Р (фиг. 3) е аналогична на тази на разтворимостта, представена на фиг. 2 и също преминава през максимум при К/Р = 1.2.

Вискозитет Вискозитетът на разтворите е определен с вискозиметър Brookfield LVT – 230 при 25°C. Получените данни са представени на фигура 4. От графичната зависимост се вижда, че разтворите със съотношение К/Р от 0.663 до 1.0 са с много нисък вискозитет, след което вискозитетът нараства и достига максимум при К/Р = 1.2.

pH pH на наситените разтвори е измерено с комбиниран стъклен електрод и pH-метър Seibold G 104. Получените данни са представени на фигура 5. В изследвания интервал от съотношения К/Р, pH нараства от 4 до 11, като разтворът с най-висока концентрация на P₂O₅ и K₂O (при К/Р = 1.2) е с pH = 9.51.



Фиг.4. Вискозитет на наситените разтвори в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$



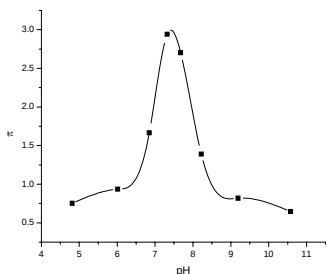
Фиг.5. pH на наситените при 25°C разтвори в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$

Буферен капацитет Буферният капацитет в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ е определен чрез добавяне на съответно 1, 2, 3...8 ml 48%-на КОН към 50 ml наситен разтвор на KH_2PO_4 и измерване pH на получените по този

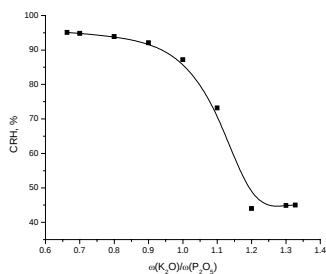
начин разтвори. Изчислява се $\Delta pH = pH_2 - pH_1$, като разлика между две съседни стойности на pH. Буферния капацитет π се изчислява по формулата: $\pi = \frac{\Delta C}{\Delta pH}$, където ΔC в случая е разликата в обемите на добавеното количество разтвор на КОН за всеки един от експериментите. На фигура 6 е представена графичната зависимост на буферния капацитет от pH на разтвора.

Аналогично на теоретичната крива на зависимостта на буферния капацитет от pH за системата $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, представена на фигура 7 в литературния обзор, получената от нас максимална стойност на буферния капацитет отговаря на $pH = 7.2$. На тази стойност на pH съответства наситен разтвор на калиеви фосфати със състав: 20 % P_2O_5 и 20 % K_2O .

Парен натиск Критичната относителна влажност (CRH) на изследваната от нас система бе измерена при температура $25^\circ C$ с високочувствителен апарат - AquaLab 3TE, на фирмата Decagon Devices, Inc., USA. Получените резултати са представени на фигура 7. CRH първоначално намалява слабо, но след стойности на $K/P = 1$, започва рязко да намалява и достига минимална стойност 43 % при $K/P = 1.2$. Разтворите с ниски стойности на CRH при нормални условия могат да престоят продължително време без да се изпаряват.



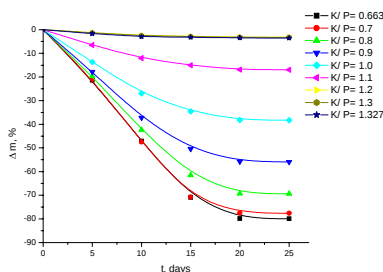
Фиг. 6. Буферен капацитет на наситените при $25^\circ C$ разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на pH



Фиг. 7. Критична относителна влажност на наситените при $25^\circ C$ разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$

Пълзяща кристализация Пълзящата кристализация на разтворите е определена за период от 25 дни чрез поставянето на наситени разтвори (20 ml) в открити чаши с обем 100 ml и диаметър 4.5 cm при стайни условия. След един месец кристалите образувани по стените на чашите се отделят и се претеглят. Степента на кристализация се изчислява като отношение на масата на отделените кристали към тяхната първоначалната маса в разтвора (20 ml).

Пълзяща кристализация се наблюдава само при разтворите с масови съотношения $K/P = 0.663$; 0.7; и 0.8. Степента им на кристализация е много слаба, съответно $\alpha = 8.2 \%$; 6.1 %; 4.3 %. Както се вижда от фигура 8 тези разтвори са с най-големи масови загуби за периода на експозиция.



Фиг.8. Масови загуби спрямо времето на експозиция на наситените при 25° C разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ при различни масови съотношения K/P

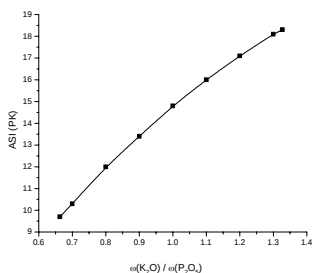
Солеви индекс Солевият индекс (SI) на смесени и течни NPK торове, се изчислява като сума от произведенията на солевите индекси на компонентите в сместта (разтвора), по масовата част на тези компоненти в сместта (разтвора), а солевия индекс за единица хранително вещество (ASI) се изчислява като се раздели солевия индекс на сумата от масовите части на хранителните елементи.

В конкретния случай SI и ASI за PK торове (смес от KH_2PO_4 и K_2HPO_4) с различни съотношения са изчислени по уравненията:

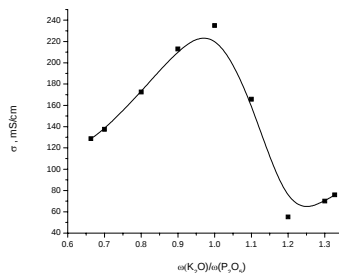
$$SI(PK) = \omega(KH_2PO_4) SI(KH_2PO_4) + \omega(K_2HPO_4) SI(K_2HPO_4)$$

$$ASI(PK) = \frac{SI(PK)}{\omega(P_2O_5 + K_2O)}$$

Зависимостта на $ASI(PK)$ от масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$ е показана в графичен вид на фигура 9. С увеличаване на съотношението $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$ нараства и стойността на $ASI(PK)$, но дори и максималната стойност на този показател за сместа ($KH_2PO_4 + K_2HPO_4$) е значително по-ниска от стойностите на ASI на почти всички традиционно използвани минерални торове с изключение само на $Ca(H_2PO_4)_2$.



Фиг. 9. Зависимост на $ASI(PK)$ на сместа ($KH_2PO_4 + K_2HPO_4$) от масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$



Фиг. 10. Електропроводимост на наситените при 25° С разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$

Електропроводимост Електропроводимостта на изследваните разтвори е измерена с апарат METTLER TOLEDO- Seven Multi Conductivity TDS/SAL/Resistivity при 25° С. Получените резултати са представени на фигура 10.

Електропроводимостта на изследваните разтвори се повишава с увеличението на съотношението K/P , респективно с тяхната концентрация, достига максимум при $K/P = 1$ и след това намалява. Най-ниската стойност е $\sigma = 55.1$ mS/cm при $K/P = 1.2$.

Намаляването на електропроводимостта за разтвори с $K/P > 1$ вероятно се дължи на факта, че при тези силно концентрирани разтвори степента на

електролитната дисоциация на солите е много ниска. Преминаването на зависимостта на електролитната проводимост от съотношението К/Р през минимум при К/Р = 1.2 потвърждава това допускане, тъй като тези разтвори са с най-голяма разтворимост и най-висока концентрация.

Корозионна активност Корозионната активност на разтворите е определена по имерсионния метод чрез поставянето на пластини от въглеродна стомана (Ст.3) в чаши с наситени РК разтвори за период от 30 дни при стайна температура.

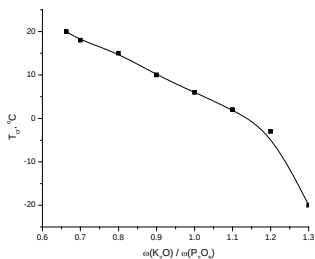
Скоростта на корозия на пластините се изчислява в mm/y по данните за изменението на теглото им, по формулата: $R_c = 8760 K_m / \rho$, mm/y, където: $K_m = \Delta m / A \cdot t$, g/m²h; Δm - тегловни загуби, g; ρ – плътност, g/cm³; A – площта на повърхността на пластината, m²; t – време на експозиция, h; 8760 – броя часове в една календарна година (365 дни).

Скоростта на корозия на всички проби е много ниска, особено за разтворите с високи стойности на рН. Разтворите са практически некорозионно активни и това вероятно се дължи на инхибиращото действие на калиевите фосфати.

Температура на кристализация Температурата на кристализация на изследваните РК разтвори първоначално бе определена с помощта на обикновен криоскоп (апарат на Бекман), чрез бавно охлаждане – постепенно потапяне на криоскопа в дюаров съд с течен азот за приблизително определяне на температурата на кристализация. Точното отчитане на температурата на кристализация бе проведено с помощта на криостат на фирмата НААКЕ: Sorast Cryostat F4-K. Получените резултати са представени на фигура 11.

От фигурата се вижда, че температурата на кристализация отначало плавно намалява с повишаване на съотношението К/Р до стойност 1.2, след което рязко намалява и разтворите със състави, отговарящи на съотношение К/Р = 1.3 и 1.327 не образуват кристали дори до температура -18°C. Тези разтвори са

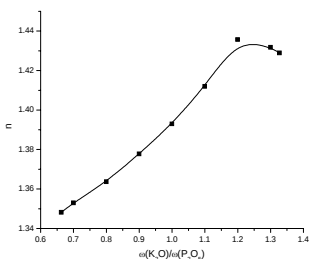
метастабилни (преохладени) и при продължително съхранение при ниски температури е възможно появата на кристали.



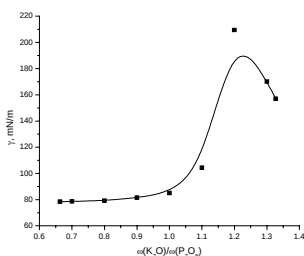
Фиг.11. Зависимост на температурата на кристализация на наситените при 25° С разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$

Коефициент на пречупване (рефракция) Коефициентът на пречупване на изследваните разтвори е определен с рефрактометър на Аббе при температура 25°С. Получените данни са представени на фигура 12.

Зависимостта на коефициента на пречупване от съотношението К/Р е подобно на това на разтворимостта в системата и може да се използва за определяне на състава на разтвора.



Фиг. 12. Зависимост на коефициента на пречупване на наситените при 25 °С разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$



Фиг. 13. Зависимост на повърхностното напрежение на наситените при 25°С разтвори в системата $KH_2PO_4 - K_2HPO_4 - H_2O$ като функция на масовото съотношение $\omega(K_2O)/\omega(P_2O_5)$

Повърхностно напрежение Повърхностното напрежение е измерено по т. нар. Bubble Pressure Method (BPM), т.е чрез измерване на налягането необходимо за образуване на мехурчета при продухване на въздух през капиляра, потопена в изследвания разтвор. Налягането се измерва като разлика в нивата на течността (вода) – Δh , в U – видна стъклена тръба. Получените данни са представени на фигура 13. Изменението на повърхностното напрежение с повишаване на съотношението К/Р е отначало е много слабо, но след стойност на К/Р = 1.1 рязко се увеличава и при К/Р = 1.2 достига максимална стойност $\gamma = 209.4 \text{ mN/m}$.

Определяне оптималния състав на РК течен тор, съдържащ калиеви фосфати, с оглед използването му като листен тор, въз основа на данните за изследваните физикохимични параметри

В таблица 1 са представени в обобщен вид всички изследвани физикохимични свойства на наситените при $T = 25^\circ\text{C}$ разтвори на системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ като функция на масовото съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$. От представените данни се вижда, че в комплексно отношение разтворът с К/Р = 1.2 е с най-добри физикохимични свойства, съответстващи на изискванията към течните торове за листно подхранване. Този разтвор е с най-висока концентрация на хранителните елементи (62.58%), минимална критична относителна влажност (43.0%), минимален солеви индекс (16.0), ниска температура на кристализация (-3°C), минимална електропроводимост (55.1 mS/cm), минимална корозионна активност (0.0756 mm/y), отсъствие на пълзяща кристализация, много ниска скорост на изпарение. Той може да се използва директно като РК течен тор, а също така и като базов разтвор за получаване на НРК течни торове, чрез смесването му с азотни торове.

1. Състав и физикохимични свойства на наситените разтвори в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

№	K/P	S g/100gH ₂ O	pH	ρ_{20} g/cm ³	$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)\text{aq}$ %	$\omega(\text{K}_2\text{O})\text{aq}$ %	$\omega(\text{PK})\text{aq}$ %	σ mS/cm	K_m g/m ³ h	R _C mm/y	CRH %	SI	T _{cr.} °C	n	γ mN/ m
1	0.663	25.1894	4.01	1.1527	10.49	6.96	17.45	128.7	0.1977	0.2203	95.6	8.4	20	1.3482	78.4
2	0.7	26.1530	4.79	1.1583	11.43	8.00	18.43	137.5	0.1864	0.2077	95.1	9.0	18	1.3530	78.7
3	0.8	34.8439	5.58	1.2063	12.74	10.12	22.86	172.5	0.1751	0.1951	94.2	10.6	15	1.3637	79.2
4	0.9	48.1260	6.19	1.2795	15.41	13.86	29.27	213.0	0.1351	0.1506	91.3	12.1	10	1.3778	81.5
5	1.0	73.5265	6.92	1.4018	19.35	19.35	38.70	235.0	0.1156	0.1288	86.4	13.5	6	1.3930	85.1
6	1.1	124.3111	8.06	1.5811	24.41	26.85	51.26	165.7	0.0878	0.0978	72.8	14.8	2	1.4120	104.3
7	1.2	201.8982	9.51	1.7743	28.44	34.14	62.58	55.1	0.0679	0.0756	43.0	16.0	-3	1.4357	209.4
8	1.3	173.3216	10.39	1.7254	26.07	33.89	59.96	70.1	0.0655	0.0729	43.9	17.1	<-18	1.4318	170.1
9	1.327	165.7215	10.98	1.7193	25.42	33.73	59.15	75.9	0.0696	0.0776	44.4	17.4	<-18	1.4289	157

Легенда: K/P – масово съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ в сухата смес ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$); S – разтворимост; ρ_{20} – плътност; $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)\text{aq}$ и $\omega(\text{K}_2\text{O})\text{aq}$ – масови части P_2O_5 и K_2O в разтвор; $\omega(\text{PK})\text{aq}$ – сума на масовите части на $(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O})$ в разтвора; σ – електропроводимост; K_m – масов индекс за корозия; R_C – скорост на корозия; CRH – критична относителна влажност; SI – солеви индекс; T_{cr} – температура на кристализация; n – коефициент на пречупване; γ – повърхностно напрежение;

Получаване на РК течни торове с различни съотношения $\omega(\text{K}_2\text{O}) : \omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ на база калиеви фосфати и амониеви фосфати, и сравняване на техните свойства.

В предходния раздел бе установено, че при течните торове на база калиеви фосфати оптималното съотношение К/Р е 1.2. Известно е обаче, че различните култури през различните стадии на своето развитие се нуждаят от хранителни елементи с различни съотношения между тях. Това наложи да изследваме възможността за получаване на концентрирани фосфорно-калиеви течни торове и с други съотношения К/Р. Като потенциални фосфор и калий съдържащи компоненти освен калиевите фосфати могат да се използват $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, KNO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Поради наличието на хлорни йони в KCl и малката разтворимост на K_2SO_4 , тези соли не могат да се използват за производство на листни течни торове.

В този раздел са представени резултатите от изследване възможността за получаване на концентрирани РК течни торове (наситени при $T = 25^\circ\text{C}$) със съотношения $\text{K/P} = 1:2$, $1:1.5$, $1:1$, $1.5:1$ и $2:1$ на база калиеви фосфати и допълнителни фосфор съдържащи ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$) и калий съдържащи (KNO_3) компоненти.

Паралелно с тези изследвания бяха приготвени и РК течни торове (наситени при $T = 25^\circ\text{C}$) със същите съотношения К/Р, но вместо калиеви фосфати бяха използвани смеси от ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) при молно съотношение $n(\text{NH}_3) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.55$ и KNO_3 като калий съдържащ компонент. Това бе направено с цел да сравним концентрациите на получените разтвори на двете системи: на база калиеви фосфати и на база амониеви фосфати при съответните съотношения К/Р.

В таблица 2 са представени в обобщен вид данните за състава и някои физикохимични свойства на наситените при $T = 25^\circ\text{C}$ разтвори в изследваните системи: ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$) и ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 -$

H₂O). За по-голяма прегледност изследваните системи са представени не чрез използваните в процеса на експериментиране соли, а чрез изходните суровини от които се получават тези соли, и които биха се използвали на практика при получаването на листни течни торове със съответния състав.

От таблицата и от графичните зависимости на фигура 14 могат да се направят два основни извода:

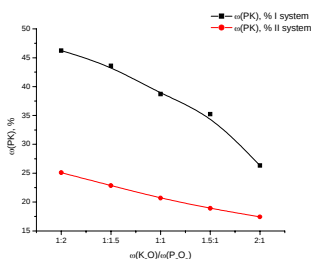
1) сумарното съдържание на (P₂O₅ + K₂O) в първата система (на база калиеви фосфати) е много по-високо, отколкото това във втората система (на база амониеви фосфати), при всички изследвани съотношения К/Р;

2) сумарното съдържание на (P₂O₅ + K₂O) в първата система (на база калиеви фосфати) намалява по-осезателно с повишаване на съотношението К/Р в сравнение с втората система (на база амониеви фосфати), но остава по-високо в целия изследван интервал от стойности на К/Р.

От тези два извода произтичат и следните две констатации:

1) за получаването на концентрирани РК и NPK разтвори с всякакви съотношения К/Р по-целесъобразно е използването на калиеви фосфати, вместо амониеви фосфати;

2) за разтвори на база калиеви фосфати със съотношения К/Р >1 трябва да се търсят други алтернативи на допълнително внасяния компонент KNO₃.



Фиг. 14. Сумарно съдържание на хранителните елементи (P₂O₅ + K₂O) в наситените при T = 25° C разтвори в системите I – (H₃PO₄ – KOH – NH₄OH – KNO₃ – H₂O) и II – (H₃PO₄ – NH₄OH – KNO₃ – H₂O) в зависимост от масовото съотношение ω(K₂O)/ω(P₂O₅)

Таблица 2. Съпоставяне на данните за състава и някои физикохимични свойства на наситените при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ разтвори в системите, съдържащи различни изходни суровини: I – ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$) и II – ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$), при съответните масови съотношения $\omega(\text{K}_2\text{O}) : \omega(\text{P}_2\text{O}_5)$

№	$\omega(\text{K}_2\text{O})/$ $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$	Си- сте- ма	Основни изходни суровини на двете системи	S g/100gH ₂ O	ρ g/cm ³	pH	$\omega(\text{N})_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{K}_2\text{O})_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{PK})_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{NPK})_{\text{aq}}$ %
1	1:2	I	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	138.1457	1.5112	7.38	3.68	30.83	15.41	46.24	49.92
		II	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	89.6998	1.3143	6.26	7.6081	16.73	8.3628	25.1012	32.71
2	1:1.5	I	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$	106.1226	1.4932	8.0	4.47	26.30	17.39	43.59	48.06
		II	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	77.4988	1.2964	6.29	6.9152	13.72	9.1319	22.8567	29.77
3	1:1	I	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$	73.5265	1.4018	6.92	-	19.35	19.35	38.70	38.70
		II	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	67.6238	1.2728	6.30	6.2411	10.33	10.35	20.68	26.93
4	1.5:1	I	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	73.0521	1.3798	8.00	1.26	14.08	21.14	35.22	36.48
		II	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	60.2914	1.2564	6.38	5.6892	7.5705	11.3382	18.9087	24.59
5	2:1	I	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{KOH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	55.5195	1.2955	7.70	2.09	8.76	17.55	26.31	28.40
		II	$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	54.1633	1.2407	6.33	5.2371	5.8549	11.5820	17.4369	22.67

Получаване на РК течни торове на база калиеви фосфати, K_2CO_3 и $KHCO_3$

Независимо, че фосфорно-калиевите течни торове със завишени стойности на съотношението К/Р (1.5 : 1 и 2 : 1), получени на база калиеви фосфати и калиев нитрат са със значително по-висока обща концентрация на хранителни елементи, в сравнение с тези получени от амониеви фосфати и калиев нитрат, те имат и следните недостатъци : много лесно отделят кристали при незначително понижаване на температурата под $25^{\circ}C$, а освен това с увеличаване съдържанието на калиев нитрат пропорционално намалява сумарната концентрация на P_2O_5 и K_2O в разтвора. Причината за това е сравнително ниската разтворимост на KNO_3 при стайна температура и рязкото ѝ намаление с понижаване на температурата.

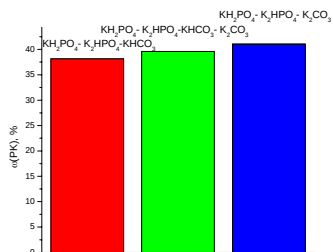
Поради изброените недостатъци на фосфорно-калиевите течни торове, съдържащи калиеви фосфати и калиев нитрат, бе изследвана възможността за получаване на РК течни торове със съотношения $K/P = 1.5 : 1$ и $K/P = 2 : 1$, като вместо KNO_3 бяха използвани $KHCO_3$, K_2CO_3 и смес (1:1) от тях. Всеки един от тези калий съдържащи компоненти освен висока разтворимост притежава и допълнителни предимства: $KHCO_3$ има фунгицидно действие, K_2CO_3 е с много висока пенетрация в листната тъкан на растенията.

На фиг. 15 е представено в диаграмен вид сумарното съдържание на $(P_2O_5 + K_2O)$ в наситените разтвори с масово съотношение $K/P = 1.5$ при трите изследвани варианта: $(KH_2PO_4 + K_2HPO_4) + KHCO_3$, K_2CO_3 и смес (1 : 1) от $KHCO_3$ и K_2CO_3 . Както се вижда от диаграмите най-високо е сумарното съдържание $\omega(PK)_{aq} = 41.08 \%$ за системата $(KH_2PO_4 + K_2HPO_4) + K_2CO_3$, но разликата между тези концентрации за трите системи е нищожна.

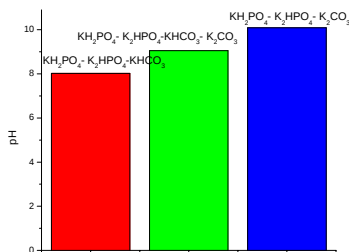
На фиг. 16 са представени също в диаграмен вид pH на разтворите при трите варианта. Съвсем логично най-високата стойност на $pH = 10.09$ се получава за системата $(KH_2PO_4 + K_2HPO_4) + K_2CO_3$, която е и с най-голяма

разтворимост. Аналогични резултати бяха получени и за наситените разтвори с масово съотношение и $K/P = 2$ при трите изследвани варианта.

Следователно изборът на фосфорно-калиев течен тор с масови съотношения $K/P = 1.5$ и $K/P = 2$ от трите изследвани системи ще се определя основно от изискванията по отношение рН на разтвора.



Фиг. 15. Сумарно съдържание на основни хранителни елементи $\omega(P_2O_5 + K_2O)$ във фосфорно-калиевия течен тор, получен чрез добавяне на $KHCO_3$, K_2CO_3 и смес (1 : 1) от тях към разтвор на калиеви фосфати ($K/P = 1.2$), до получаване на съотношение $K/P = 1.5$



Фиг. 16. Стойности на рН на фосфорно-калиевия течен тор, получен чрез добавяне на $KHCO_3$, K_2CO_3 и смес (1 : 1) от тях към разтвор на калиеви фосфати ($K/P = 1.2$), до получаване на съотношение $K/P = 1.5$

Получаване на РК течни торове на база калиеви фосфати и $K_2S_2O_3$

Добавянето на $K_2S_2O_3$ към разтвора на калиевите фосфати е друг вариант за повишаване на съотношението K/P в тях. Този вариант има и допълнителни предимства: 1) водният разтвор на $K_2S_2O_3$ както и на $KHCO_3$, е слабо алкален ($pH \sim 8$), но за разлика от $KHCO_3$ има много висока разтворимост ($S \sim 150g/100g H_2O$ при $T = 25^\circ C$); 2) с $K_2S_2O_3$ се внася и вторичния хранителен елемент сяра, чийто недостиг в почвата е особено осезателен в последните години; 3) $K_2S_2O_3$ е инхибитор на корозията.

Получените данни за тази система са представени в табл. 3.

Таблица 3. Обобщени данни за състава на разтворите в системата ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$) – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – H_2O

K/P	pH	ρ , g/cm ³	$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{aq}}$, %	$\omega(\text{K}_2\text{O})_{\text{aq}}$, %	$\omega(\text{PK})_{\text{aq}}$, %	$\omega(\text{S})_{\text{aq}}$, %
1.5	8.95	1.501	16.44	24.66	41.10	4.48
2.0	8.45	1.591	14.92	29.84	44.76	8.04

При сравняване на данните за концентрациите на основните хранителни елементи на двата разтвора със съотношения $\text{K/P} = 1.5$ и 2.0 се вижда, че разликата между тези показатели е незначителна. Общата сумарна концентрация ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$) в наситените разтвори е много висока (съответно 41.10% и 44.76%). По-съществена е разликата в концентрациите на сярата, като при разтвора със съотношение $\text{K/P} = 2.0$ тя е два пъти по-висока.

NPK листни течни торове като комплект от две отделни опаковки – с азотен и с фосфорно-калиев тор

В предходните раздели бе показана възможността за получаване на безхлорни фосфорно-калиеви течни торове с различни съотношения между основните хранителни елементи P_2O_5 и K_2O . Основните компоненти в тези торове са смеси от KH_2PO_4 и K_2HPO_4 , като към тях могат да се добавят и други фосфор и калий съдържащи суровини. Тези разтвори са с много висока концентрация на P_2O_5 и K_2O , което позволява произвеждането и предлагането на пазара както на самостоятелни РК течни торове, така и на NPK течни торове във вид на комплект от две отделни опаковки – с азотен и с фосфорно-калиев течен тор. Тези варианти имат следните съществени предимства:

- 1) много висока концентрация на хранителните елементи в отделните разтвори;
- 2) възможност за избор на вида на азотния тор: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4NO_3 , UAN, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, карбамид–триазон, уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, формаид (HCONH_2) и др.;

- 3) възможност за вариране на съотношението $\omega(\text{N})/\omega(\text{PK})$ в най-широки граници в процеса на приготвяне на работния разтвор за изпръскване;
- 4) възможност за внасяне на сярата с някои от азотните торове – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$;

Получаване на NPK течен тор от карбамид и калиеви фосфати

В литературния обзор бе отразено, че най-добрата форма на азота в листните торове е амидната, т.е. карбамида. Това бе причина да се изследва разтворимостта в системата $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 °C, с цел получаване на NPK течен тор на база калиеви фосфати и карбамид. С химичната формула от общ вид $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$ е означена сместа от KH_2PO_4 и K_2HPO_4 с масово съотношение $\text{K/P} = 1.1$. В процеса на изследване на разтворимостта е променено само съотношението между $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$. Данните са представени в таблица 4. Двата изходни компонента притежават почти еднаква разтворимост, но с повишаване съдържанието на карбамид в изходната смес намаляват концентрациите на P_2O_5 и K_2O в получените разтвори, и нараства единствено концентрацията на N. Това допълнително потвърждава предимствата на варианта с NPK течни торове във вид на комплект от две отделни опаковки – с азотен и с фосфорно-калиев течен тор. Получените данни могат да се използват при приготвяне на NPK течни торове от карбамид и калиеви фосфати с различни съотношения между хранителните елементи.

Таблица 4. Данни за състава и някои физикохимични свойства на наситените при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ разтвори в системата $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при постоянно съотношение между $\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4$ и K_2HPO_4 , осигуряващо масово съотношение в сместа от двете соли $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1.1$

№	$\omega(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_s$ %	$\omega(\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4)_s$ %	S g/100g H_2O	pH	ρ g/cm ³	$\omega(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{K}_x\text{H}_y\text{PO}_4)_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{N})_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{K}_2\text{O})_{\text{aq}}$ %	$\omega(\text{NPK})_{\text{aq}}$ %
1	0	100	124.3111	8.06	1.5811	0	55.42	0	24.41	26.85	51.26
2	10	90	125.4812	7.96	1.5268	5.47	49.23	2.52	21.70	24.39	48.61
3	20	80	129.0861	7.90	1.4855	11.45	45.82	5.27	20.08	22.07	47.42
4	30	70	143.5926	7.94	1.4500	16.46	38.44	7.57	17.43	19.42	44.52
5	40	60	144.0425	7.92	1.4102	35.41	23.61	10.86	15.06	16.66	42.58
6	50	50	139.4738	7.88	1.3540	28.90	28.90	13.30	12.73	14.02	40.05
7	60	40	138.2556	7.83	1.3176	34.81	23.22	16.01	10.22	11.24	37.47
8	70	30	133.2207	7.73	1.2729	40.06	17.18	18.43	7.57	8.32	34.32
9	80	20	127.3215	7.68	1.2305	44.81	11.20	20.62	4.93	5.43	30.98
10	90	10	94.6636	7.63	1.1928	49.58	5.53	22.81	2.43	2.68	27.91
11	100	0	115.8832	8.17	1.1511	53.11	0	24.43	0	0	24.43

Получаване на течен микротор

За да се избегне утаяването на микроелементите (μE) в разтворите, съдържащи фосфати, те се привеждат предварително в хелатна форма. От направената литературна справка се вижда, че най-често като хелатообразуващ агент се използва Na_2EDTA . За провеждане на експериментите са използвани следните соли, съдържащи микроелементи: $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а като хелатообразуващ агент Na_2EDTA .

Установено е, че максимално възможната концентрация на течния микротор при $T = 0^\circ\text{C}$ без образуване на кристали е следната: $\omega(\text{Fe}) = 0.5\%$; $\omega(\text{B}) = 0.25\%$; $\omega(\text{Mn}) = 0.25\%$; $\omega(\text{Cu}) = 0.20\%$; $\omega(\text{Zn}) = 0.125\%$; $\omega(\text{Mo}) = 0.025\%$. Полученият разтвор е със следните показатели: $\text{pH} = 4.41$ и $\rho = 1.76 \text{ g/cm}^3$.

Получаване на РК и NPK течни торове с микроелементи

Изследвана е възможността за получаване на фосфорно-калиеви течни торове с микроелементи в хелатна форма, чрез смесване на разтвори на калиеви фосфати с различни съотношения К/Р и течен микротор. При смесването на тези разтвори е спазен следния принцип: на 10 (%) P_2O_5 да отговарят 0.02 (%) Fe.

Получените резултати, обобщени в табл. 5 показват, че и при трите изследвани варианта могат да се получат фосфорно-калиеви течни торове с микроелементи с много висока концентрация на основните хранителни елементи, с приемливи стойности на pH и стабилни до температури 0°C .

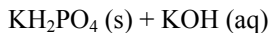
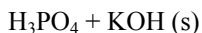
Таблица 5. Обобщени данни за съставите на РК течни торове с микроелементи при различни стойности на съотношението К/Р

№	К/Р	pH	$\rho, \text{g/cm}^3$	$\omega(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{aq}}, \%$	$\omega(\text{K}_2\text{O})_{\text{aq}}, \%$	$\omega(\text{PK})_{\text{aq}}, \%$
1	1.0	6.87	1.376	17.96	17.96	35.92
2	1.1	7.77	1.513	22.24	24.46	46.70
3	1.2	8.84	1.519	21.88	26.26	48.14

Изследвана е и възможността за получаване на балансиран NPK течен тор (10 – 10 - 10) с микроелементи, от изходни суровини: фосфорно-калиев течен тор, съдържащ $\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \omega(\text{K}_2\text{O}) = 19.35\%$, карбамид, съдържащ $\omega(\text{N}) = 46\%$ и течен микротор. Получава се бистър светлозелен разтвор със следните показатели: $\omega(\text{N}) = \omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \omega(\text{K}_2\text{O}) = 10\%$, $\text{pH} = 8.30$, $\rho = 1.270 \text{ g/cm}^3$.

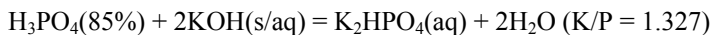
Изчисляване топлинните ефекти при получаване на разтвори, съдържащи калиеви фосфати от H_3PO_4 , KOH и KH_2PO_4

Течни торове за листно подхранване, съдържащи калиеви фосфати, в промишлени условия могат да се получат по три начина:

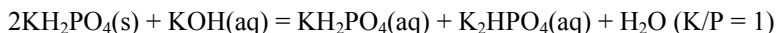


За да установим топлинните ефекти на тези три варианта бяха проведени термохимични изчисления при следните конкретни условия: фосфорната киселина е термична с концентрация 85%, калиевият хидроксид е в твърдо състояние или под формата на разтвор с концентрация 45%, продуктите от взаимодействието на изходните компоненти в разтвора са: KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и еквимоларна смес от тях.

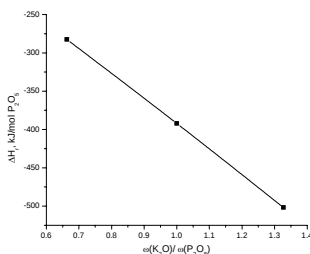
За първите два варианта са изчислени енталпиите на следните три реакции:



За третия вариант са изчислени енталпиите на:



Данните за енталпиите на реакциите в системата: $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%) + \text{KOH(s)}$ са представени в графичен вид на фигура 17, като функция на съотношението К/Р в получавания разтвор.



Фиг.17. Зависимост на енталпията на реакцията на неутрализация на $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$ с KOH(s) от съотношението К/Р в получавания разтвор

От получените данни при изчисленията и от графичната зависимост се вижда, че при неутрализацията на термичната фосфорна киселина с твърд калиев хидроксид, с увеличаване на съотношението $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ пропорционално нараства енталпията на процеса. Това се дължи на факта, че по-високите стойности на съотношението $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$, съответстват на по-пълна неутрализация на фосфорната киселина, а от там и по-голям топлинен ефект.

Данните за енталпиите на реакциите в системата: $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%) + \text{KOH(aq)}$ са аналогични на тези при неутрализацията на термична фосфорна киселина с твърд калиев хидроксид, с тази разлика, че енталпията на процеса при еднакви съотношения $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ е по-ниска. Това е напълно закономерно, тъй като в случая отпада стадия разтваряне на калиевия хидроксид с вода, който процес също протича с отделяне на голямо количество топлина.

Реакциите на последния от трите разгледани варианта $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{s}) + \text{KOH(aq)}$, са с най-малки топлинни ефекти в сравнение с реакциите на първите два варианта при еднакви съотношения $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ в получаваните разтвори. Това е така защото в случая отпада стадия на получаване на KH_2PO_4

от H_3PO_4 и KOH . Освен от термохимична гледна точка, този процес е много удобен за осъществяване и от технологична гледна точка, при положение, че KH_2PO_4 е с приемлива цена.

Получаване на РК течен тор от термична фосфорна киселина и разтвор на калиев хидроксид, чрез използване на готов продукт като термичен буфер (подложен медиум)

Поради големия топлинен ефект и бурното протичане на реакцията при смесването на KOH и H_3PO_4 , при практическото реализиране на процеса се налага използването на термичен буфер. Под термичен буфер (подложен медиум) се разбира готов продукт със стайна температура, с който се запълва част от реактора преди да се добавят изходните реагенти.

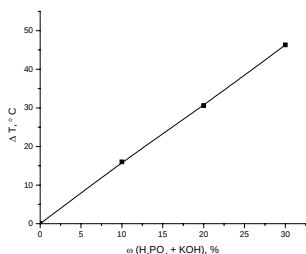
Изследвано е влиянието на съотношението на сумарното количество на добавяните изходните реагенти към количеството на термичния буфер върху повишението на температурата на получавания разтвор. Като термичен буфер е използван разтвор на калиеви фосфати (готов продукт) със състав 0 – 20 – 24 (К/Р = 1.1, $\text{pH} = 7.72$ и $\rho = 1.512 \text{ g/cm}^3$), получен при смесването на 85 % H_3PO_4 и 45 % KOH . Всички опити са проведени така, че обемът на крайния продукт (изходни реагенти + термичен буфер) да бъде постоянен - 300 ml.

Експериментите бяха проведени по следния начин. В дюаров съд с термичния буфер се наливат последователно H_3PO_4 и KOH , и съда веднага се затваря с гумена запушалка с монтиран прецизен термометър в нея. Повишението на температурата се отчита през интервал от 30 s до достигане на постоянна стойност. Получените резултати са представени в графичен вид на фигура 19.

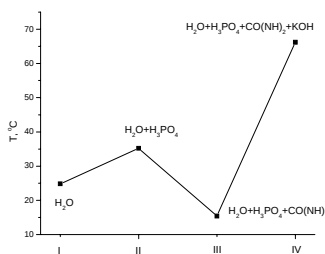
От фигурата се вижда, че съществува пропорционална зависимост между количеството на добавените изходни суровини към готовия разтвор и температурата на получения продукт. По така предложения метод процесът на

получаване на РК течни торове от H_3PO_4 и KOH може да се осъществява без използване на топлообменна апаратура и охлаждащи агенти, при спазване на определени съотношения между количествата на изходните суровини и термичния буфер, отговарящи на приемливи стойности на температурата на крайния продукт, отчетени от графиката.

Повишението на температурата е апроксимирано до 100% ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$), т.е. при допускане, че изходните реагенти се смесват без използване на термичен буфер. Температурата, която би се постигнала в този случай е около 160°C .



Фиг.19. Повишение на температурата в зависимост от процентното съдържание на добавените изходни суровини ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$) спрямо общата маса на получения разтвор



Фиг. 20. Изменение на температурата на разтвора при посочената последователност на добавяне на изходните суровини (H_2O , 85% H_3PO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 45% KOH) до получаване на NPK течен тор 9 – 9 – 9

Получаване на NPK течен тор (9 – 9 – 9) от карбамид, термична фосфорна киселина и калиев хидроксид без принудително охлаждане на системата

Известно е, че разтварянето на азотните торове – карбамид и амониев нитрат се съпровожда с голям ендотермичен ефект, т.е. процесът протича със значително понижение на температурата. Това ни даде основание да проверим

възможността за провеждане на процеса получаване на NPK течен тор (9 – 9 – 9) от карбамид, 85% H_3PO_4 и 45% KOH , в "по-меки" (по отношение на температурата) условия при определена последователност на добавяне на изходните суровини в реактора.

Експеримента бе проведен по следния начин. В дюаров съд с обем 500 ml най-напред се наливат 41.56 g H_2O с $T = 24.8^\circ\text{C}$. След това се наливат 14.62 g 85% H_3PO_4 при което температурата се покачва до $T = 35.2^\circ\text{C}$. При добавянето на 20 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ температурата се понижава до $T = 15.4^\circ\text{C}$. Най-накрая се добавят 23.82 g 45% KOH в резултат на което температурата достига окончателна стойност $T = 66.2^\circ\text{C}$.

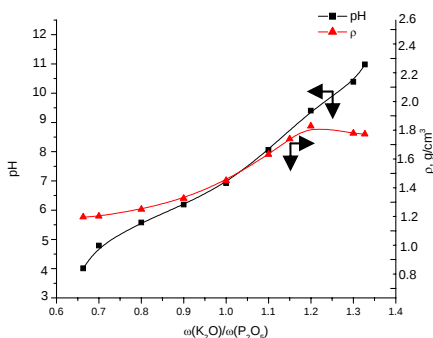
Варирането на температурата през различните етапи на добавяне на компонентите в дюаровия съд е представено на фигура 20. От представените данни се вижда, че при така предложената последователност на смесване на суровините може да се получи NPK течен тор (9 – 9 – 9) с температура около 160°C , без да се налага използването на топлообменна апаратура за охлаждане на разтвора.

Номограма за контролиране състава на получавания РК течен тор от термична фосфорна киселина и калиев хидроксид по данни за рН и плътността при 25°C

Въз основа на данните за рН и ρ на разтворите, получени при различни съотношения между изходните суровини KH_2PO_4 и K_2HPO_4 (респективно H_3PO_4 и KOH), са построени графичните зависимости на тези два параметъра от съотношението $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$, представени на фигура 21.

Принципът на използването на тези зависимости за контролиране на производствения процес за получаване на фосфорно – калиев течен тор от термична фосфорна киселина и калиев хидроксид е следният. Определят се стойностите на плътността на разтвора при $T = 20^\circ\text{C}$ и на рН. На зададения

състав на получавания РК течен тор (конкретна стойност на $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$) отговарят точно определени стойности на pH и ρ , отчетени от графичните зависимости на фигура 21. Ако стойността на ρ е по-малка или по-голяма от отчетената по графиката, това налага внасяне на допълнително количество от изходните реагенти към разтвора или разреждането му с вода до достигане на необходимата стойност на ρ . Ако стойността на pH се различава от отчетената по графиката, това налага да се промени съотношението между количествата на внасяните фосфорна киселина и калиев хидроксид до достигане на необходимата стойност на pH.



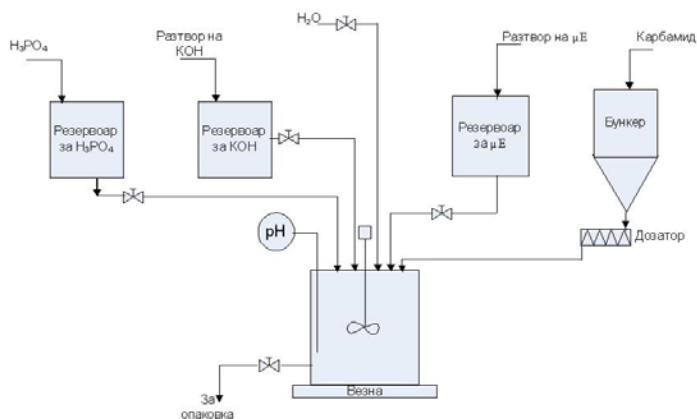
Фиг.21. Номограма за контролиране състава на РК течен тор, получаван чрез смесване на H_3PO_4 и KOH, по данни за pH и ρ , при 20°C

Технологичен регламент на получаването на NPK течен тор с микроелементи

Разработен е технологичен регламент на процеса получаване на NPK течен тор с микроелементи с изходни суровини карбамид, фосфорна киселина, калиев хидроксид, соли съдържащи съответните микроелементи и Na_2EDTA като хелатообразуващ агент. Този регламент включва: техническа спецификация и технологична инструкция.

Техническата спецификация се отнася за продукта комплексен течен тор за листно подхранване на селскостопански култури и растения. Съдържа основните хранителни елементи - азот, фосфор и калий, а също и микроелементи - желязо, бор, манган, мед, цинк и молибден, в напълно усвояема за растенията форма. Получава се чрез смесване на карбамид, фосфорна киселина, калиев хидроксид, железен сулфат, манганов сулфат, натриев тетраборат, меден сулфат, цинков сулфат, натриев молибдат и динатриева сол на етилендиаминтетраоцетна киселина.

Технологичната инструкция представена на фиг. 22 се отнася за производството на комплексен NPK течен тор, предназначен за листно и кореново подхранване на растения.



Фиг.22. Принципна технологична схема за реализация и управление на процеса получаване на комплексен NPK течен тор

Процесът за получаване на комплексен NPK течен тор е периодичен, като. последователността на технологичните операции е следната:

1. В реактор с пропелерна бъркалка се налива необходимото количество вода.
2. Включва се бъркалката и след внимателно отваряне на вентила в реактора се подава фосфорната киселина.

3. При изчерпване на фосфорната киселина в реактора се добавя карбамида и се изчаква до пълното му разтваряне.

4. Добавя се на малки порции калиевият хидроксид.

5. Към така полученият разтвор се добавя предварително приготвена смес от солите, съдържащи микроелементи и Na_2EDTA .

6. Разтворът се разбърква още десетина минути, бъркалката се спира и се отбира проба за анализ на партидата.

7. Съдържанието на реактора се разлива в пластмасови бутилки или бидони.

8. Количеството готов продукт в един реактор се приема за една партида.

9. Готовата партида се опакова в кашони и се транспортира.

Агрохимически полеви изпитания на комплексен NPK течен тор (9 – 9 – 9) с микроелементи.

Проведени са агрохимически полеви изпитания на ефективността на листното подхранване с разработения от нас комплексен NPK течен тор (9 – 9 – 9) с микроелементи под търговското наименование Maxgrow върху редица селскостопански култури (пшеница, соя, памук, домати, грах, фий, картофи, грозде).

Течният тор е изпитван в следните селскостопански институти и опитни станции: Добруджански земеделски институт – гр. Ген. Тошево; Институт по зеленчуковите култури „Марица” – гр. Пловдив; Институт по лозарство и винарство – гр. Плевен; Институт по памука и твърдата пшеница – гр. Чирпан; Институт по соята- гр. Павликени; Институт по фуражните култури – гр. Плевен и Опитна станция по картофите – гр. Самоков.

Изследвано е влиянието на концентрацията на работния разтвор и фенофазата на растенията по време на изпръскване. Установено е значително повишение на добивите от 10 до 40 % спрямо неторената контрола и повишаване качеството на продукцията.

Общи изводи и заключение

1. По модифициран изотермичен метод е изследвана разтворимостта в системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и е установено много добро съвпадение с литературните данни. Максимална сумарна концентрация на хранителните елементи в разтвора $\omega(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}) = 62.58 \%$ се получава при масово съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.2$.

2. За първи път са изучени физикохимичните свойства на разтворите от изотерма 25°C на системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Установено е пълно съответствие в изменението на разтворимостта и зависимостите състав – свойство (плътност, рН, буферен капацитет, относителна влажност, скорост на изпарение, солеви индекс, пълзяща кристализация, вискозитет, повърхностно напрежение, електропроводимост, корозионна активност).

3. Намерено е, че по данните за разтворимостта и физикохимичните свойства, от гледна точка на изискванията към листните течни торове най-подходящият състав за получаване на РК течни торове на база на системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ е този с масово съотношение $\omega(\text{K}_2\text{O})/\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = 1.2$.

4. Установено, че висококонцентрираният РК течен тор може да се предлага и като част от комплект от два отделни течни тора – фосфорно - калиев течен тор и азотен течен тор. Този оригинален вариант има следните съществени предимства: много висока концентрация на хранителните елементи; възможности за избор на вида на азотния тор и вариране на съотношението $\omega(\text{PK})/\omega(\text{N})$ при приготвяне на работния разтвор.

5. Изследвани са условията за получаване на NPK течни торове на основата на калиеви фосфати и амониеви фосфати с различни съотношения $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)/\omega(\text{K}_2\text{O})$ чрез внасяне на допълнителен компонент KNO_3 . Направеният сравнителен анализ показва, че течните торове, получавани на основа на калиеви фосфати значително превъзхождат получаваните на основа на амониеви фосфати по концентрация на хранителни елементи и физикохимични показатели.

6. Доказана е възможността за получаване на концентрирани течни торове на основа на системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с повишени съотношения $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)/\omega(\text{K}_2\text{O}) = 1.5$ и 2 , чрез допълнително внасяне на калиеви соли (K_2CO_3 , KHCO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Постигнати са много високи сумарни концентрации $\omega(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O})$ в границите от 41 до 44% .

7. Изучена е разтворимостта в системата $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4) - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ и е установено, че е възможно получаването на балансиран NPK течен тор ($13 - 13 - 13$) с висока сумарна концентрация на хранителните елементи $\omega(\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}) = 39 \%$.

8. Изследвани са условията за получаване на концентриран и стабилен при $T = 0^\circ\text{C}$ течен микротор, съдържащ Fe, Mn, B, Zn, Cu и Mo с хелатообразуващ агент Na_2EDTA . Установено е, че микроторът е стабилен в сравнително тесен интервал от стойности на $\text{pH} = 4 - 5.5$, но при смесването му с РК и NPK течни торове на основа калиеви фосфати и карбамид този интервал е значително по-широк $\text{pH} = 4 - 10$.

9. Изследвана е възможността за получаване на стабилни при $T = 0^\circ\text{C}$ фосфорно-калиеви течни торове с микроелементи в хелатна форма, чрез смесване на разтвори на калиеви фосфати с различни съотношения $\text{K/P} = 1, 1.1$ и 1.2 , и течен микротор. Установено е, че получените разтвори са с много висока сумарна концентрация на основните хранителни елементи $\omega(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}) = 36 - 48\%$.

10. Разработени са и предложени два варианта за провеждане на технологичния процес на смесване на изходните компоненти карбамид, термична фосфорна киселина и калиев хидроксид без принудително охлаждане на системата: чрез използване на термичен буфер (подложен медиум) и чрез определена последователност на добавяне на суровините в реактора-смесител.

11. На основа на проведените изследвания на разтворимостта и физикохимичните свойства на различните системи са разработени физикохимичните и технологични основи за получаване на РК и NPK течни

торове с микроелементи от карбамид, термична фосфорна киселина, калиев хидроксид, соли на микроелементи и хелатообразуващ агент Na_2EDTA . Предложени са технологичен регламент и принципна технологична схема за реализация и управление на процеса.

12. Проведени са агрохимически полеви изпитания на ефективността на листното подхранване с комплексен NPK течен тор (9 – 9 – 9) с микроелементи върху редица селскостопански култури (пшеница, соя, памук, домати, грах, фий, картофи, грозде). Изследвано е влиянието на концентрацията на работния разтвор и фенофазата на растенията по време на изпръскване. Установено е значително повишение на добивите от 10 до 40 % спрямо неторената контрола и повишаване качеството на продукцията.

13. Разработените технология и състави на висококонцентрирани комплексни РК и NPK течни торове с микроелементи за листно подхранване на базата на карбамид, термична фосфорна киселина и калиев хидроксид са внедрени в производство.

14. В съавторство с агрохимици на основа на отразената в докторантската работа научна информация е издадена книга с която се популяризират приложението и ефективността на течните торове. Тя може да служи и като ръководство при приложението на този вид торове в селското стопанство.

Научни и научно-приложни приноси

1. За първи път у нас е разработена методология за комплексно изследване и пълно физикохимично охарактеризиране на течни торове за листно подхранване на растенията: плътност, рН, буферен капацитет, относителна влажност, скорост на изпарение, солеви индекс, пълзяща кристализация, вискозитет, повърхностно напрежение, електропроводимост, корозионна активност.

2. Изучени са физикохимичните свойства на разтворите от системата $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Въз основа на тези данни е определен оптималния състав на фосфорно - калиев течен тор на база калиеви фосфати, отговарящ в максимална степен на съвременните изисквания към листните течни торове.

3. Разработени са различни варианти на висококонцентрирани комплексни РК и NPK течни торове с микроелементи за листно подхранване на базата на калиеви фосфати, карбамид и други компоненти (K_2CO_3 , KHCO_3 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$), отличаващи се с много добри физикохимични и агрохимични показатели.

4. Разработен е състав на комплексен течен тор с микроелементи за листно подхранване, представляващ комплект от два отделни течни тора: азотен и фосфорно – калиев. Този оригинален, разделен начин на окомплектоване дава възможности за: предлагане на висококонцентрирани разтвори, избор на вида на азотния тор, приготвяне на работни разтвори с различни съотношения между хранителните елементи.

5. Разработени са физикохимичните и технологични основи за получаване на РК и NPK течни торове с микроелементи от карбамид, фосфорна киселина, калиев хидроксид, соли на микроелементите и хелатообразуващ агент Na_2EDTA . Предложени са технологичен регламент и принципна технологична схема за реализация и управление на процеса. Разработената технология е внедрена в производство.

6. Чрез агрохимични полеви изпитания на листното подхранване на различни растения с разработения от нас балансиран, комплексен NPK течен тор с микроелементи, проведени в редица селскостопански институти и опитни станции, е доказана неговата висока ефективност.

7. На основа на докторантската работа е издадена книга в съавторство и със специалисти в областта на агрохимията с цел популяризиране и разясняване приложението на специалните течни торове и в частност на листните торове.

Списък на публикациите, свързани с дисертационната работа

1. Kamburova, K.; Kirilov, Pl., Calculating the Salt Index of PK and NPK Liquid Fertilizers from Potassium Phosphates, J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 2008, 43, 2, 227-230.

2. Kamburova, K.; Kirilov, Pl., L. Brakalov, Liquid Fertilizers From Potassium Phosphates – Composition and Properties, J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 2009, 44, 3, 249-252.

3. D. Ivanova, K. Kamburova, P. Kirilov, L. Fachikov, Mild Steel Corrosion Resistance In Liquid Fertilizer Solutions , J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia), 2010, 45, 3, 53-58.

4. Kalina D. Kamburova, Plamen P. Kirilov, Solubility and Critical Relative Humidity of the System ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55 (6), pp 2225–2228. (Impact factor: 1.7).

5. П. Кирилов, К. Камбурова, Л. Фачиков, К. Куманов, И. Пачев, *Течни торове състав, свойства и приложение*, Химикотехнологичен и металургичен университет- София, 2010.

Участие в конференции и постерни сесии

1. МЕЖДУНАРОДНА КОНФЕРЕНЦИЯ по случай 60 годишнината на катедра “Физикохимия”, 23 Ноември 2007 г., ХТМУ, София.

2. Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, 10–14 September 2008, UCTM, Sofia.

3. 4th INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE of PIERIA -KATERINI: “Life Quality and Capacity Building in the frame of a Safe Environment” 17th–20th March 2009, Katerini, Greece

4. VI НАУЧНА ПОСТЕРНА СЕСИЯ: “Науката за устойчивото развитие по време на икономическа криза”, 21 Май 2009 г., ХТМУ, София

