

## ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

### TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

УДК 631.82:633.15:633.11:633.63:633.853.34  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202>

Поступила в редакцию 25.01.2022  
Received 25.01.2022

**А. А. Ратько, В. В. Шевчук, Ю. В. Дуко, Н. В. Колбун**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

### ПОЛУЧЕНИЕ ХЕЛАТНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И БЕСХЛОРНЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

**Аннотация.** Разработаны составы полностью растворимых в воде NPK удобрений, содержащих микроэлементы в хелатной форме. Оптимизированы методики синтеза хелатных комплексов важнейших микроэлементов, структура полученных соединений подтверждена методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Полученные составы удобрений перспективны для внесения под технические хлорофобные и плодово-ягодные культуры с применением различных видов сельхозтехники.

**Ключевые слова:** водорастворимые бесхлорные NPK удобрения, макро- и микроэлементы, хелатные комплексы, урожайность технических сельскохозяйственных культур

**Для цитирования.** Получение хелатных форм микроэлементов и бесхлорных водорастворимых азотно-фосфорно-калийных удобрений на их основе / А. А. Ратько [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 2 – С. 191–202. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202>

**A. A. Ratko, V. V. Shevchuk, Yu. V. Duko, N. V. Kolbun**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

### OBTAINING CHELATE FORMS OF MICROELEMENTS AND CHLORINE-FREE WATER-SOLUBLE NITROGEN-PHOSPHORUS-POTASSIUM FERTILIZERS BASED ON THEM

**Abstract.** Totally water soluble compositions of NPK-fertilizers containing microelements in chelate form were developed. The methods of synthesis of chelate complexes of the most important microelements were optimized, the structure of obtained compounds was confirmed by X-ray phase analysis, IR-spectroscopy and elemental analysis. Obtained compositions of fertilizers are perspective for the incorporation on technical chlorophobic and fruit-berry crops using different agricultural machinery.

**Keywords:** water soluble chlorine-free NPK fertilizers, macro- and micro-elements, chelate complexes, productivity of agricultural plants.

**For citation.** Ratko A. A., Shevchuk V. V., Duko Yu. V., Kolbun N. V. Obtaining chelate forms of microelements and chlorine-free water-soluble nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on them. *Vesti Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2022, vol. 58, no. 2, pp. 191–202 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-2-191-202>

**Введение.** Наиболее действенным способом решения проблемы обеспечения населения земного шара продуктами питания является интенсификация сельскохозяйственного производства путем повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Одним из важнейших путей достижения такой цели является применение специальных минеральных удобрений. Наряду с ростом выпуска удобрений имеет место внедрение современных агрохимических технологий выращивания сельскохозяйственных культур, что обуславливает рост требований к качеству и ассортименту производимых минеральных удобрений. В качестве одного из факторов, сдерживающих рост производства ряда сельскохозяйственных культур и вызывающих удорожание конечной продукции, выступает невозможность использования традиционных видов промышленно выпускаемых минеральных удобрений для повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции [1].

Одной из важнейших причин, ограничивающих возможность формирования высокопродуктивных посевов, является недостаточная обеспеченность растений микроэлементами. В последние годы в сельском хозяйстве с целью снижения дефицита микроэлементов вместо неорганических солей применяют комплексоны и комплексонаты металлов (хелаты), которые являются водорастворимыми питательными веществами, но, в отличие от минеральных солей микроэлементов, практически не закрепляются в почвенно-поглощающем комплексе и долгое время остаются доступными для растений [2, 3]. Оригинальность и ценность комплексных удобрений с добавками микроэлементов заключается в том, что их обоснованное применение обеспечивает мощное развитие корневой системы и площади листьев, увеличивает прочность хлорофилл-белкового комплекса и водоудерживающую способность, повышает засухо- и морозоустойчивость.

Хелатированные микроэлементы представляют собой неорганические микроэлементы, включенные в структуру органической молекулы, которая формирует сравнительно слабую химическую связь с неорганическим микроэлементом, тем самым обеспечивая микроэлементу «органическое окружение», которое разрушается при поступлении микроэлемента в растения после внесения удобрений. В результате наиболее эффективным хелатирующим агентом признается тот, который обеспечивает достаточно сильную связь с неорганическим микроэлементом, чтобы «защитить» его от нежелательных взаимодействий в процессе доставки к растению, но в то же время и достаточно слабую, чтобы обеспечить максимальное высвобождение микроэлемента и его усвоение растением.

Существует достаточно большое число природных химических соединений, используемых в промышленности в качестве комплексообразующих агентов при производстве удобрений: лигносульфонаты, глюкогептонаты, фенолы, полиславиноиды, лимонная кислота и другие органические кислоты [4]. Помимо природных соединений в качестве коммерчески доступных синтетических веществ используются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли, гидроксиденфосфовая кислота (ОЭДФ), диэтилентриаминпентаацетаты (ДТПА), этилендиаминдигидроксибензил ацетаты (ЭДДФА) [1, 5–7]. Среди синтетических хелатирующих агентов наиболее эффективным для большинства ионов признана ЭДТА ввиду своей эффективности и коммерческой доступности, однако в последнее время усилия исследователей направлены на поиск новых комплексообразователей с более низкой стоимостью и способностью обеспечивать как можно более полную доставку микроэлемента к растению.

При изучении способов применения микроудобрений было показано, что наилучшие показатели по экономической и агрономической эффективности, технологичности достигались при использовании хелатных форм микроэлементов для инкрустации семян, обработки посадочного материала, а также при внекорневых подкормках растений в период их вегетации [8, 9]. Внекорневая подкормка наиболее эффективна на хорошо удобренных грунтах и при интенсивной технологии выращивания, где ограничивающим фактором роста урожайности может быть один из макро- и микроэлементов. Наилучший способ внесения удобрений – заделка их в грунт или разбрасывание (распыление) на поверхности во время подкормки.

Одной из технических проблем, которые могут возникнуть при использовании жидких удобрений в процессе распыления их на полях, является присутствие в растворе нерастворимых соединений, вследствие чего может происходить блокировка системы распыления и последующий выход ее из строя. Это обстоятельство послужило предпосылкой для проведения исследований, направленных на разработку полностью растворимых в воде минеральных удобрений, содержащих необходимые растениям микроэлементы.

Цель настоящей работы – разработка новых форм бесхлорных азотно-фосфорно-калийных (NPK) удобрений, полностью растворимых в воде и содержащих микроэлементы (медь, железо, марганец и цинк) в хелатной форме.

**Экспериментальная часть.** Для получения комплексных соединений меди, железа, цинка и марганца в хелатной форме, которые в дальнейшем были использованы в качестве компонентов полностью растворимых в воде NPK-удобрений, были проведены экспериментальные исследования по подбору оптимальных условий реакций комплексообразования Cu (II) с адипиновой, Fe (II) и Mn (II) с этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислотами, а также Zn (II) с мочевиной. Методики получения комплексных соединений микроэлементов приведены ниже.

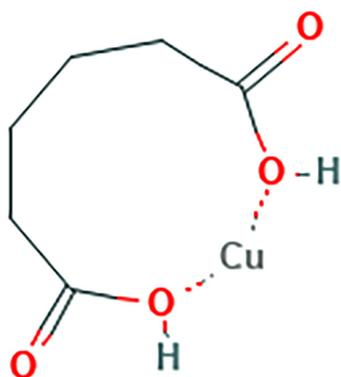


Рис. 1. Структурная формула адипината меди  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$   
 Fig. 1. Structure of copper adipate  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$

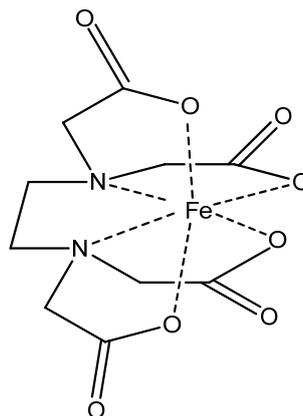


Рис. 2. Комплекс Fe (II) с ЭДТА  
 Fig. 2. Complex of Fe (II) with EDTA

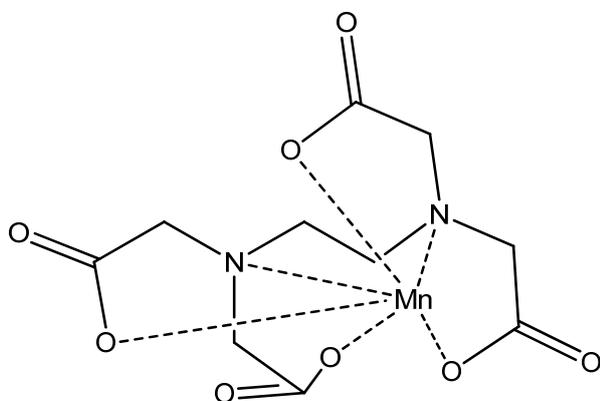


Рис. 3 Комплекс Mn (II) с ЭДТА  
 Fig. 3. Complex of Mn (II) with EDTA

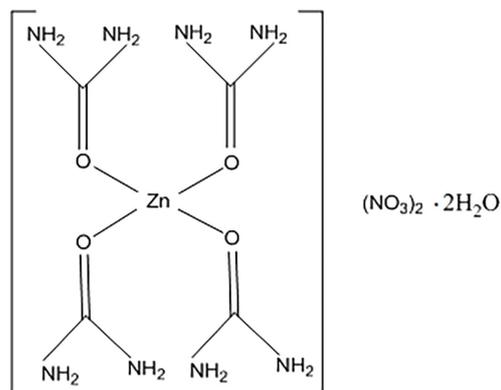
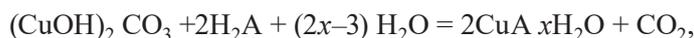


Рис. 4. Комплекс нитрата Zn с мочевиной  
 Fig. 4. Complex of Zn with urea

**Адипинат меди.** Структура адипината меди (II) представлена на рис. 1. Адипинат меди получали путем взаимодействия гидрокарбоната меди (II) и адипиновой кислоты:



где А – анион адипиновой кислоты [10,11].

Реакционный раствор готовили следующим образом: к нагретому до 70 °С водному раствору адипиновой кислоты (АО «Вектон», Российская Федерация) малыми порциями при перемешивании добавляли основной карбонат меди (II) (АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация) (соотношение соль меди : адипиновая кислота – 1:2). Реакционную смесь перемешивали при температуре 70 °С в течение 24 ч, образовавшийся осадок бирюзового цвета отфильтровывали и сушили над безводным хлоридом кальция до постоянной массы.

**Комплекс Fe(II)–ЭДТА.** Синтез комплекса железа с ЭДТА (рис. 2) осуществляли в присутствии лимонной кислоты. Навеску лимонной кислоты (2,5 г) растворяли в 100 мл горячей воды, после чего pH раствора доводили до 2,2–2,3 путем добавления 25 %-ного раствора аммиака.

В получившийся раствор вносили 5,0 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , реакционную смесь постоянно перемешивали, температуру в зоне реакции поддерживали на уровне 90 °С. После полного растворения сульфата железа в реакционную смесь добавляли 1 г ЭДТА. Реакцию проводили в течение 3 ч, по истечении которых комплекс в твердом виде выделяли из раствора путем промывки образовавшейся вязкой массы этиловым спиртом, в результате чего сформировались кристаллы болотного цвета – комплекс железа (II) с ЭДТА [12].

**Комплекс Mn с ЭДТА.** Комплекс Mn с ЭДТА (рис. 3) получали путем взаимодействия карбоната марганца и этилендиаминтетрауксусной кислоты [13], исходные реагенты смешивали в мольном соотношении 2:1.

К водному раствору ЭДТА при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество карбоната марганца, реакцию смесь перемешивали при температуре 50–60 °С в течение 3 ч, затем полученный раствор упаривали на роторном испарителе, в результате чего образовались кристаллы розоватого цвета.

**Комплекс нитрата цинка с мочевиной.** Смешивали равные объемы предварительно приготовленных водных растворов  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,01 М) (АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация) и мочевины (0,04 М) (оба реагента – АО «База № 1 Химреактивов», Российская Федерация). Полученную смесь выдерживали в течение 4 ч при температуре 60 °С при постоянном перемешивании.

По окончании реакции смесь упаривали на роторном испарителе, в результате чего сформировалась смолообразная тягучая масса, которую в дальнейшем помещали в морозильную камеру с целью получения кристаллов комплекса нитрата цинка с мочевиной, структура которого представлена на рис. 4.

### Результаты исследований и их обсуждение

**Определение структуры полученных комплексов микроэлементов.** Определение фазового состава образцов полученных комплексных соединений проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре BRUKER Advance 8 с компьютерной регистрацией и использованием программы для расшифровки рентгеновских спектров.

Первичную обработку полученных дифракционных данных и фазовую идентификацию смеси кристаллических соединений в исследуемых образцах осуществляли с использованием программных пакетов Match и Powder X, а также базы рентгенографических порошковых стандартов PDF2. Идентификацию кристаллических фаз проводили с применением данных о межплоскостных расстояниях кристаллических решеток веществ и минералов, представленных в карточках базы данных PDF2. Кристаллическую структуру адипината меди определяли с помощью рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

С целью определения структуры полученного продукта и полноты протекания реакции синтеза адипината меди дополнительно были сняты спектры исходного реагента – малахита  $(CuOH)_2CO_3$ . Результаты измерений представлены на рис. 5. Появление интенсивных дифракционных пиков, размещенных при  $2\theta = 9,81^\circ, 10,30^\circ, 15,75^\circ, 19,97^\circ, 20,19^\circ, 22,14^\circ, 33,59^\circ$  и уменьшение интенсивности основных дифракционных пиков малахита при  $2\theta = 14,81^\circ, 17,60^\circ, 24,10^\circ$ ,

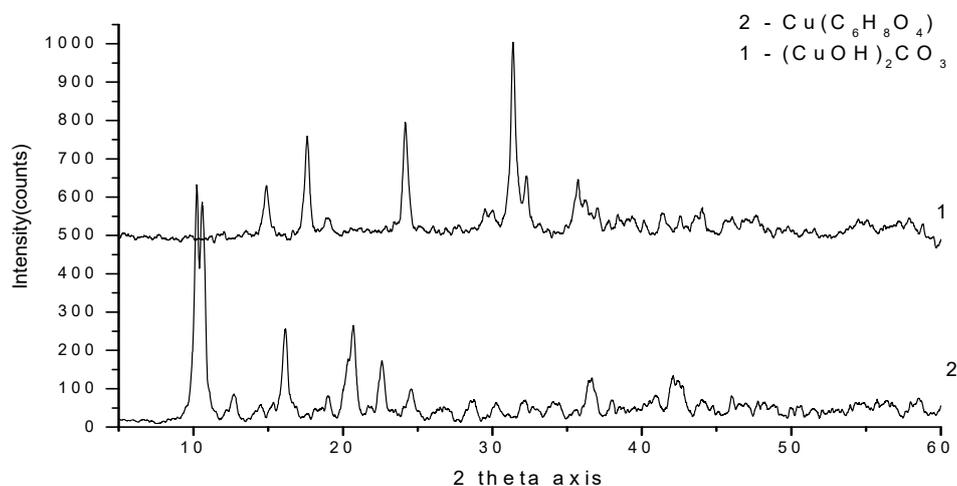


Рис. 5. XRD-спектры адипината меди  $Cu(C_6H_8O_4)$  и малахита  $(CuOH)_2CO_3$

Fig. 5. XRD spectra of copper adipate  $Cu(C_6H_8O_4)$  and malachite  $((CuOH)_2CO_3)$

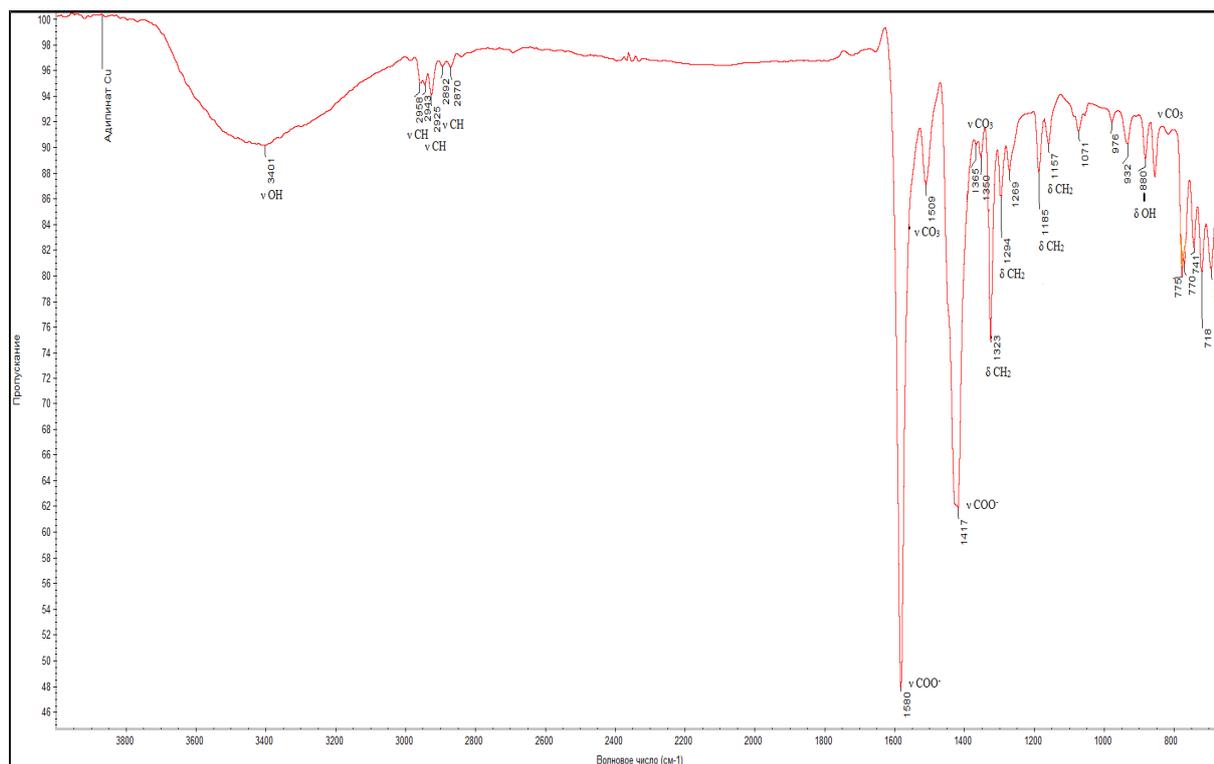


Рис. 6. ИК-спектр адипината меди ( $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ )

Fig. 6. IR spectra of copper adipate ( $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ )

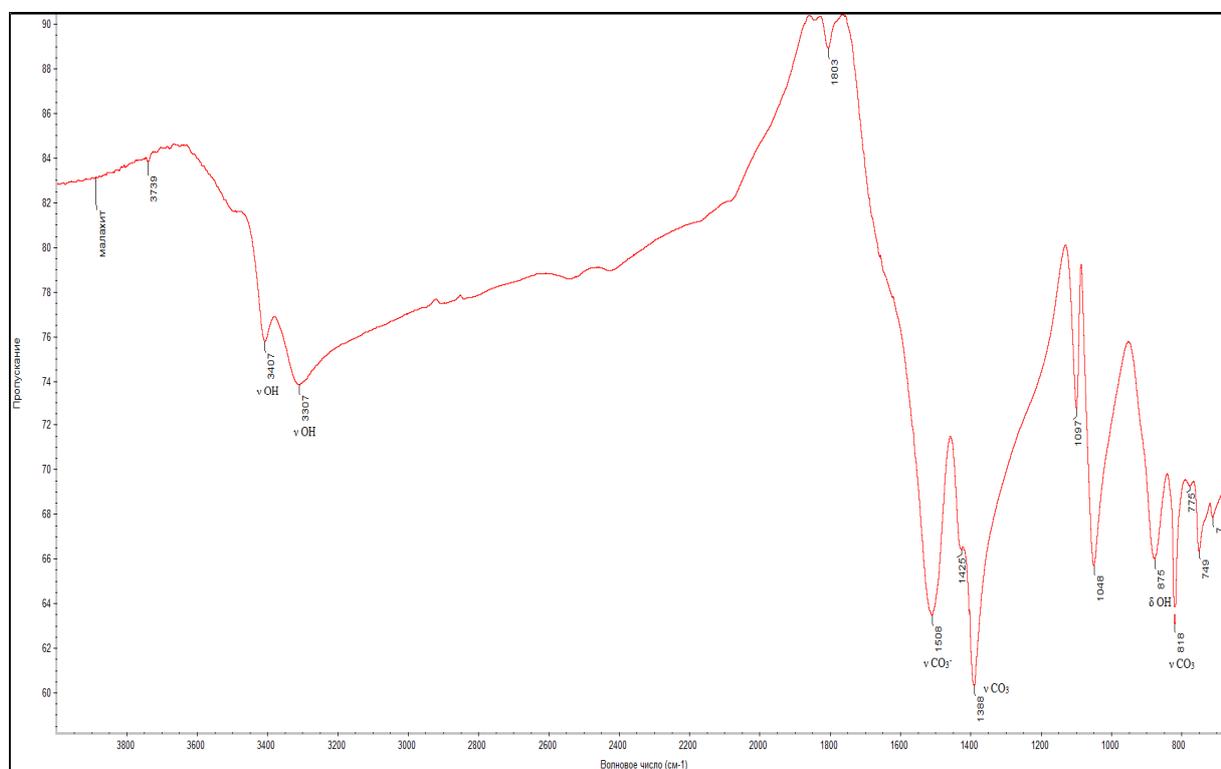


Рис. 7. ИК-спектр малахита ( $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ )

Fig. 7. IR spectra of malachite ( $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ )

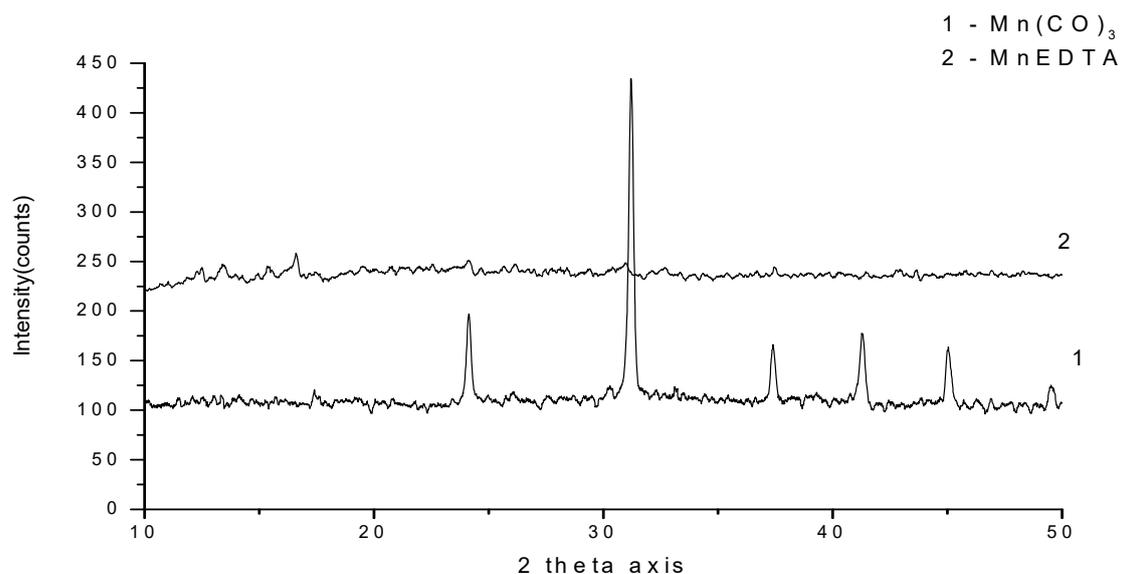


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы карбоната марганца и комплекса марганца с ЭДТА

Fig. 8. X-ray diffractograms of manganese carbonate and complex of Mn with EDTA

24,35°, 31,33°, 32,20°, 35,57°, 36,33° позволяет сделать вывод, что реакция прошла и образовался адипинат меди.

В ИК-спектре образца адипината меди (рис. 6) отсутствует полоса поглощения при  $1690\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям карбонильной группы и являющаяся характерической для адипиновой кислоты, в то же время проявляются интенсивные полосы поглощения около  $1580$  и  $1420\text{ см}^{-1}$ , характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-аниона в солях карбоновых кислот, что свидетельствует о полном переходе адипиновой кислоты в солевую форму. На спектре также проявляются полосы слабой интенсивности, принадлежащие малахиту, а именно валентные колебания группы атомов ОН и группы атомов  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Для сравнения на рис. 7 представлен ИК-спектр малахита с указанием образовавшихся полос поглощения колебаний. Непрореагировавший малахит присутствует в продукте – адипинате меди в количестве 8–10 мас. %.

Все полосы поглощения для ИК-спектров исследуемых образцов находятся в хорошем соответствии с данными полос поглощения ИК-спектров для  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ , опубликованными в работе [14]. Таким образом, приведенные выше данные рентгенофазового анализа и результаты ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что выход конечного продукта – адипината меди составил ~ 90–92 %. Данные элементного анализа образца комплекса Cu (II), выполненного на С,Н,Н,С-анализаторе VARIOMICRO (С – 34,70 %, Н – 3,88 %, Cu – 30,60 %,  $M = 207,67\text{ г/моль}$ ), подтверждают соответствие состава полученного соединения элементному составу адипината меди.

Для подтверждения структуры образовавшегося комплекса Mn (II) с ЭДТА также использовали рентгеновскую дифракцию и ИК-спектроскопию. В данном случае в качестве образца сравнения использовали карбонат марганца  $\text{MnCO}_3$ . Рентгеновские дифрактограммы исходного соединения и продукта реакции приведены на рис. 8. Появление дифракционных пиков, размещенных при  $2\theta = 10,02^\circ, 13,53^\circ, 20,98^\circ, 22,27^\circ, 35,84^\circ$ , и исчезновение основных дифракционных пиков карбоната марганца при  $2\theta = 24,34^\circ, 31,26^\circ, 37,51^\circ, 41,51^\circ, 45,19^\circ$  позволяет сделать вывод о формировании комплекса марганца (II) с ЭДТА.

В соответствии с основными полосами поглощения ИК-спектров ЭДТА и комплекса Mn с ЭДТА (рис. 9, 10) валентные колебания группы  $\text{C}=\text{O}$  могут быть детектированы как в области характерической полосы поглощения ЭДТА, так и для координационных комплексов с ЭДТА. Полоса

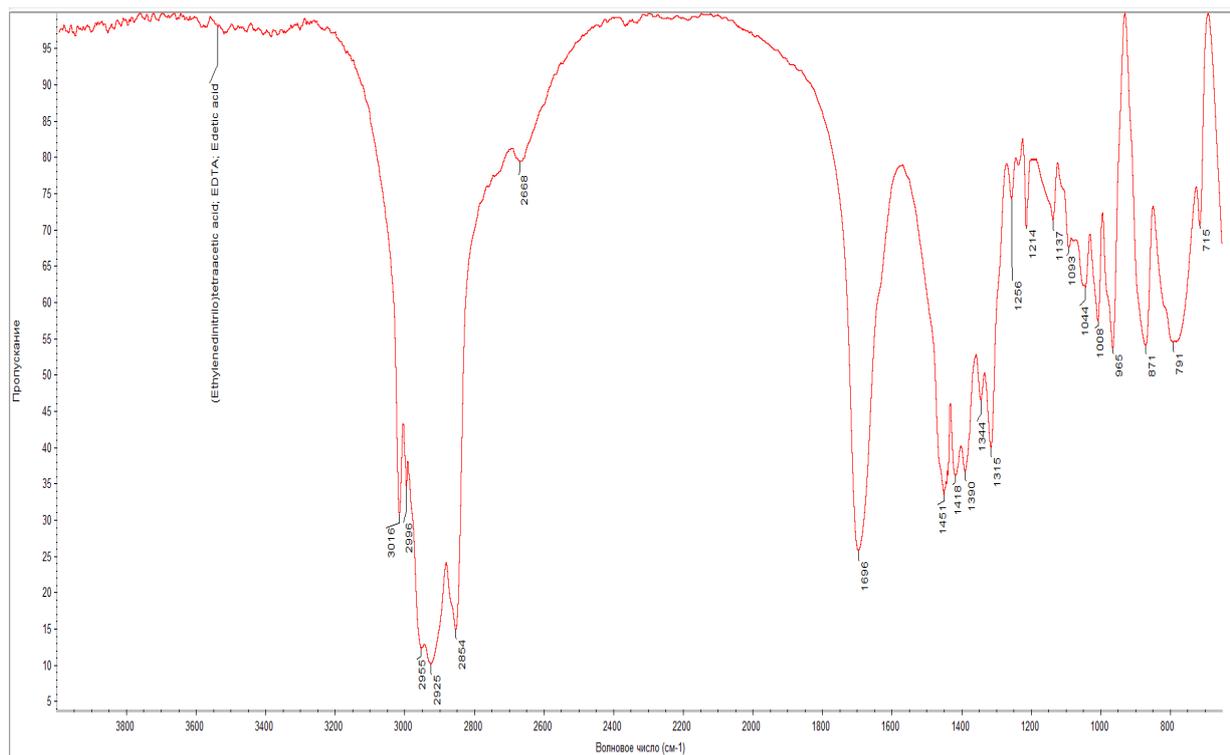


Рис. 9. ИК-спектр этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)

Fig. 9. IR spectra of ethylenediaminetetracetic acid (EDTA)

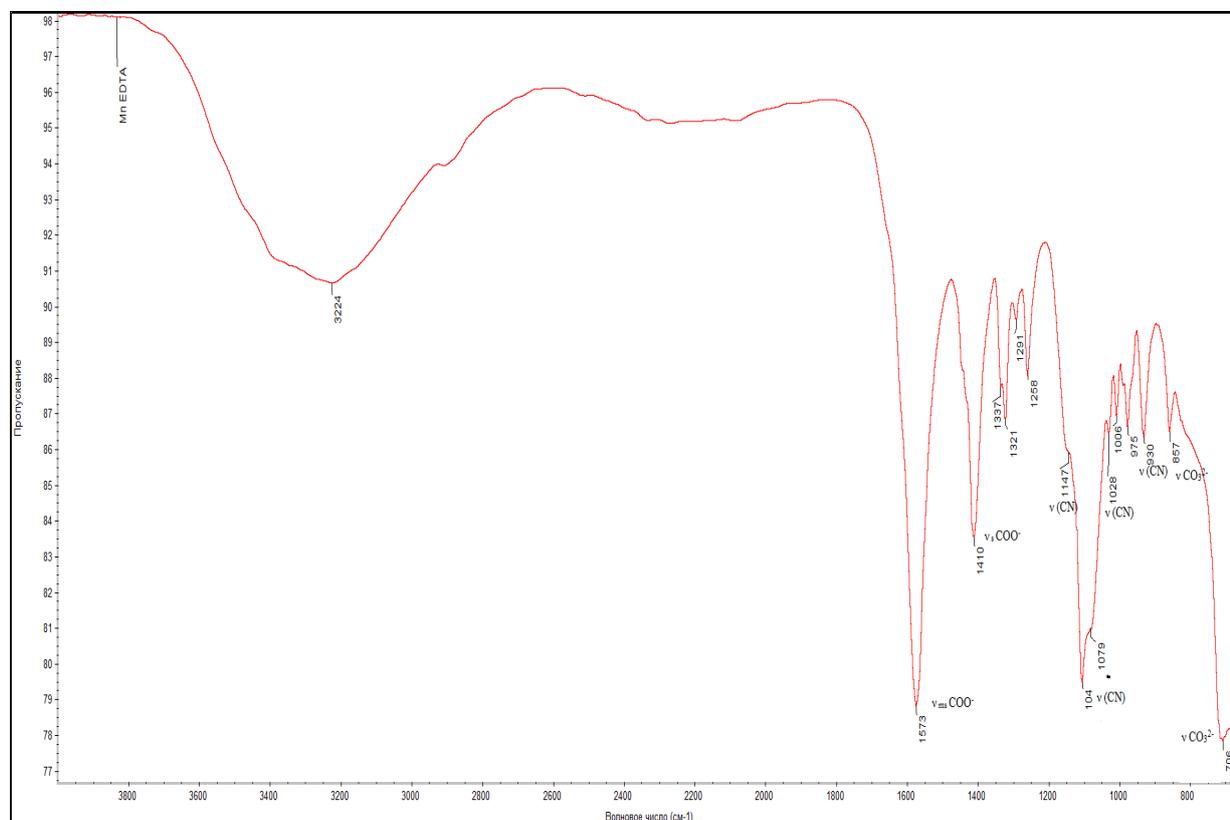


Рис. 10. ИК-спектр комплекса Mn с ЭДТА

Fig. 10. IR spectra of Mn with EDTA

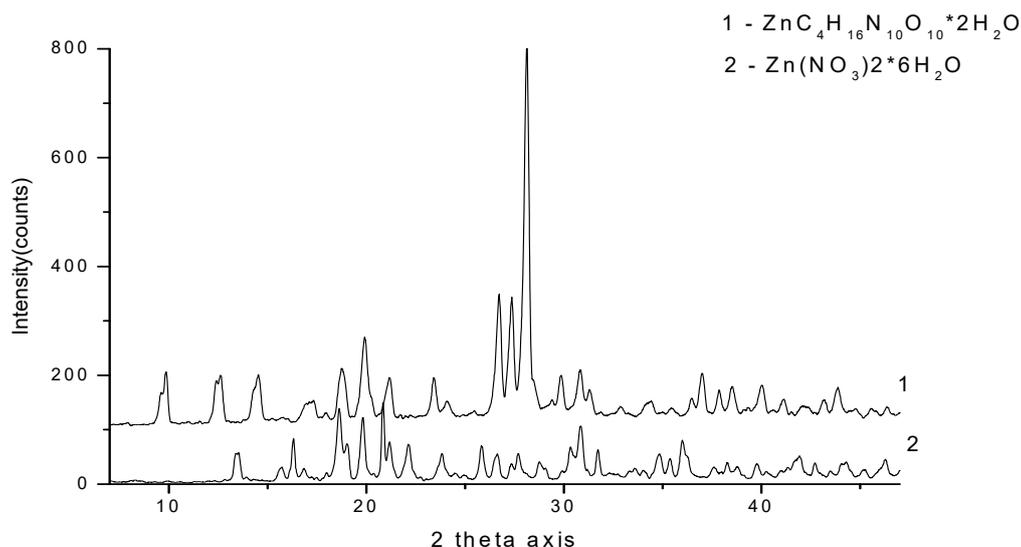


Рис. 11. Рентгеновские дифрактограммы нитрата цинка и комплекса нитрата цинка с мочевиной

Fig. 11. X-ray diffractograms of Zn nitrate and complex of Zn nitrate with urea

поглощения группы  $\text{C}=\text{O}$  проявляется при  $1624\text{ см}^{-1}$  для ЭДТА, в то время как характеристическая полоса поглощения в спектре комплекса Mn с ЭДТА – при  $1573\text{ см}^{-1}$ . Характеристическая полоса поглощения колебаний группы атомов  $\text{CO}_3^{2-}$  при  $1448\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к карбонату марганца, отсутствует, тогда как полоса поглощения колебаний группы атомов  $\text{CO}_3^{2-}$  при  $857\text{ см}^{-1}$  [15] присутствует со слабой интенсивностью – это позволяет предполагать, что  $\text{MnCO}_3$  прореагировал почти полностью.

Характеристическая полоса поглощения валентных колебаний группы  $\text{C}-\text{N}$  при  $1147\text{ см}^{-1}$  проявляется для комплекса Mn с ЭДТА, но отсутствует в образце ЭДТА. Это подтверждает стабильность сформированного комплекса. Интерпретация полос поглощения в ИК-спектре ЭДТА и комплекса Mn ЭДТА показана на рис. 10.

Основные полосы в ИК-спектре полученного комплекса Mn ЭДТА соответствуют полосам поглощения, приведенным в работе [15]. Таким образом, приведенные выше данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод, что выход сформированного в результате реакции продукта – комплекса Mn с ЭДТА составляет  $\sim 90\%$ .

Для определения кристаллической структуры комплекса Zn с мочевиной была использована рентгеновская дифракция. С целью подтверждения структуры полученного продукта в качестве образца сравнения использовали нитрат цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Результаты представлены на рис. 11. Дифракционные пики, размещенные при  $2\theta = 9,84^\circ, 12,72^\circ, 14,66^\circ, 16,95^\circ, 17,33^\circ, 18,97^\circ, 19,69^\circ, 19,92^\circ, 26,56^\circ, 27,46^\circ, 28,19^\circ, 38,63^\circ$  и  $44,11^\circ$ , согласованы с карточкой  $\text{Zn C}_4\text{H}_{16}\text{N}_{10}\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  № [00-028-1491] из базы данных PDF.

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре мочевины при  $1686$  и  $1603\text{ см}^{-1}$  возникают благодаря валентному колебанию группы атомов  $\text{C}=\text{O}$  и деформационному колебанию группы  $\text{NH}_2$ . Полоса поглощения при  $1490\text{ см}^{-1}$  относится к валентному колебанию группы  $\text{C}-\text{N}$ , а полоса поглощения при  $1150\text{ см}^{-1}$  – к колебанию качания группы  $\text{NH}_2$ . Координация в комплексах с металлами возникает посредством либо атомов кислорода, либо азота. В нашем случае цинк связывается с кислородом в мочеvine, что подтверждается уменьшением интенсивности полосы поглощения валентного колебания группы  $\text{C}=\text{O}$ , в то время как интенсивность полосы поглощения валентного колебания группы  $\text{NH}_2$  не изменяется [16]. ИК-спектры мочевины и комплекса нитрата цинка с мочевиной представлены на рис. 12 и 13. Выход  $\text{Zn}(\text{CON}_2\text{H}_4)_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  достиг максимального значения  $\sim 95\%$ .

Рентгенофазовый анализ был применен для определения кристаллической структуры комплекса сульфата железа с ЭДТА. Для сравнения полученного продукта использовали данные

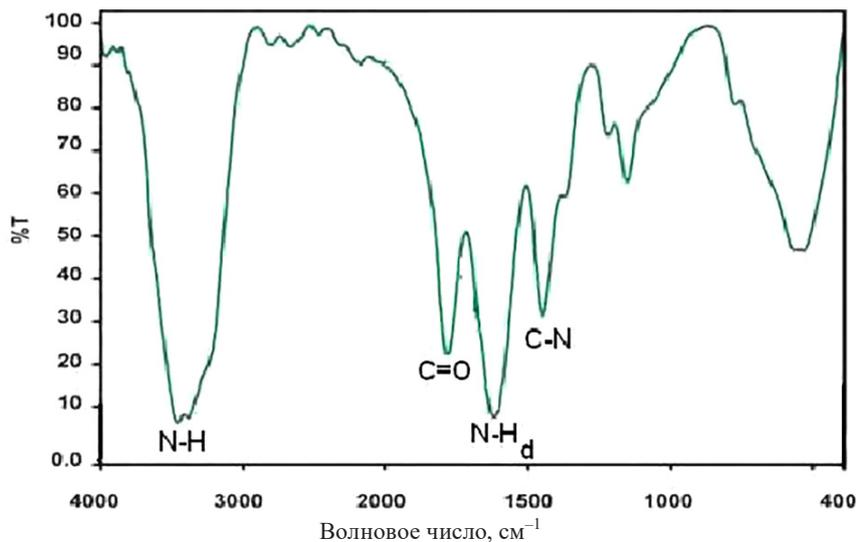


Рис. 12. ИК-спектр мочевины [11]

Fig. 12. IR spectra of urea [11]

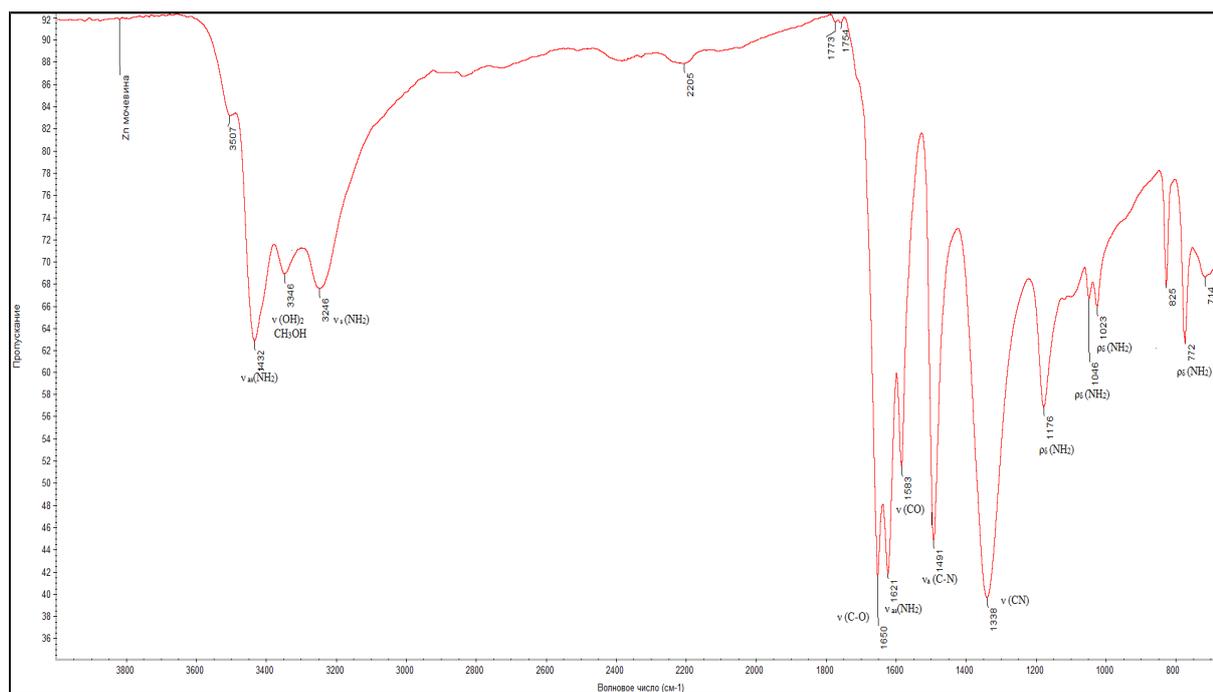
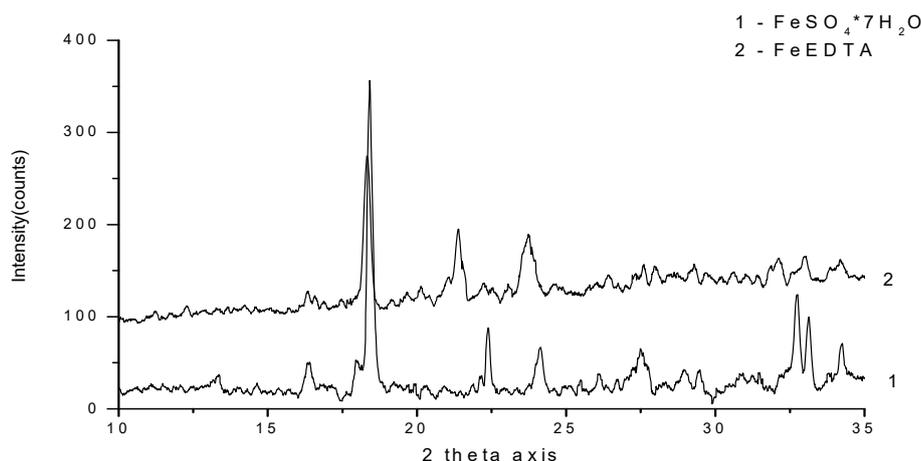


Рис. 13. ИК-спектр комплекса нитрата цинка с мочевиной

Fig. 13. IR spectra of the complex of Zn nitrate with urea

спектрограммы исходного образца сульфата железа  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Результаты представлены на рис. 14. Появление интенсивного дифракционного пика для угла  $2\theta = 21,38^\circ$ , а также исчезновение дифракционных пиков сульфата железа (II) при  $2\theta = 22,15^\circ, 23,95^\circ, 27,39^\circ$  позволяет заключить, что реакция комплексообразования прошла и образовался комплекс железа (II) с ЭДТА. Выход сформированного продукта достиг максимального значения  $\sim 50\%$ .

**Получение составов водорастворимых комплексных удобрений с микроэлементами в хелатной форме.** Составы удобрений готовили путем сухого смешивания исходных компонентов с последующим гранулированием полученной смеси и экспериментальной проверкой раство-

Рис. 14. Рентгеновские дифрактограммы исходного сульфата железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и комплекса железа (II) с ЭДТАFig. 14. X-ray diffractograms of the initial iron sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) and the complex of iron (II) with EDTA

Т а б л и ц а 1. Исходные реагенты для приготовления составов NPK удобрений с микроэлементами в хелатной форме

Table 1. Initial reagents for the preparation of NPK fertilizer with microelements in chelate form

| Наименование реагента (реактива)               | Компания-производитель         | Страна |
|--|--------------------------------|--------|
| Дигидрофосфат калия (х.ч.)                     | ОАО «Гомельхимторг»            | РБ     |
| Сульфат калия (х.ч.)                           | НВП «Башинком»                 | РФ     |
| Аммоний фосфорнокислый однозамещенный (ч.д.а.) | ООО «Унихим»                   | РФ     |
| Калийная селитра (ч.д.а.)                      | АО «Вектон»                    | РФ     |
| Карбамид (марка «А» высший сорт)               | АО «Гродноазот»                | РБ     |
| Магний сернокислый 7-водный (ч.д.а.)           | АО «Вектон»                    | РФ     |
| Борная кислота (х.ч.)                          | ОАО «Буйский химический завод» | РФ     |
| Молибдат аммония (х.ч.)                        | ОАО «Буйский химический завод» | РФ     |
| Гидрокарбонат калия (ч.д.а.)                   | ЗАО «Метахим»                  | РФ     |
| Сульфат марганца 1-водный (х.ч.)               | ОАО «Буйский химический завод» | РФ     |

Т а б л и ц а 2. Составы NPK удобрений с различным соотношением макро- и микроэлементов

Table 2. Compositions of NPK fertilizers with different ratio of macro- and microelements

| Наименование компонента / содержание, мас.%                                    | Состав 1<br>19-19-19                                | Состав 2<br>21-11-21 | Состав 3<br>15-7-30 | Состав 4<br>6-15-38 | Состав 5<br>4-15-37 | Состав 6<br>12-15-40       | Состав 7<br>11-12-33       |
|--|---|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| Дигидро-фосфат калия   | 31,33   | 21,154               | 13,462              | 28,846              | 28,846              | 9,615                      | 15,086                     |
| Сульфат калия  | 0,0   | 0,00                 | 0,0                 | 15,916              | 26,429              | 0,0                        | 12,135                     |
| Аммофос очищенный  | 5,42  | 0,00                 | 0,0                 | 0,0                 | 0,0                 | 0,0                        | 8,31                       |
| Калийная селитра   | 17,94   | 29,678               | 54,64               | 42,433              | 28,289              | 79,593                     | 46,701                     |
| Карбамид   | 34,23   | 36,372               | 15,745              | 0,0                 | 0,0                 | 2,076                      | 7,357                      |
| Эпсомит  | 6,5   | 8,211                | 11,568              | 8,22                | 11,851              | 4,131                      | 5,826                      |
| Хелат железа   | 0,6   | 0,6                  | 0,6                 | 0,6                 | 0,6                 | 0,6                        | 0,6                        |
| Хелат марганца   | 0,5   | 0,5                  | 0,5                 | 0,5                 | 0,5                 | 0,5                        | 0,5                        |
| Хелат цинка  | 0,42  | 0,42                 | 0,42                | 0,42                | 0,42                | 0,42                       | 0,42                       |
| Адипинат меди  | 0,4   | 0,4                  | 0,4                 | 0,4                 | 0,4                 | 0,4                        | 0,4                        |
| Борная кислота   | 0,14  | 0,14                 | 0,14                | 0,14                | 0,14                | 0,14                       | 0,14                       |
| Молибдат аммония   | 0,02  | 0,025                | 0,025               | 0,025               | 0,025               | 0,025                      | 0,025                      |
| Лимонная кислота   | 1,5   | 1,5                  | 1,5                 | 1,5                 | 1,5                 | 1,5                        | 1,5                        |
| Гидрокарбонат калия  | 1,0   | 1,0                  | 1,0                 | 1,0                 | 1,0                 | 1,0                        | 1,0                        |
| Вид сельскохозяйственной культуры, для которой перспективно применение состава | Рапс, кукуруза (начальный этап роста, фаза кущения) | Рапс, кукуруза       | Сахарная свекла     | Пшеница             | Пшеница             | Кукуруза (стадия цветения) | Кукуруза (стадия цветения) |

римости комплексного удобрения в воде. Для приготовления составов помимо синтезированных комплексов основных микроэлементов применяли исходные вещества, указанные в табл. 1. Данные о соотношении компонентов в составах разработанных удобрений, а также видах сельскохозяйственных культур, для которых перспективно их применение, приведены в табл. 2.

Установлено, что все составы удобрений обладают хорошей (~ 300 г/л) растворимостью в воде при температуре 20 °С (полное растворение смеси компонентов достигалось в течение 5 мин при перемешивании с образованием прозрачного раствора без осадка). Если перемешивание не применяется, полное растворение компонентов смеси происходит в течение одного часа.

Соотношение макро- и микроэлементов в удобрениях зависит от их содержания в почвах региона и вида сельскохозяйственной культуры, для которой предназначено удобрение. Типы культур, для которых планируется использование разработанных составов удобрений, приведены в табл. 2. Диапазоны концентраций каждого микроэлемента определены с учетом анализа состава основных типов почв Республики Беларусь, России и СНГ [17,18].

**Выводы.** Полученные данные свидетельствуют о том, что разработанные NPK удобрения с микроэлементами могут применяться как в растворенном, так и в твердом виде для повышения урожайности кукурузы, рапса, сахарной свеклы и пшеницы с помощью различных видов сельхозтехники. Дальнейшие исследования будут посвящены оценке агрохимического эффекта от внесения разработанных удобрений различными методами и выбору оптимального состава удобрения для последующего применения в полном цикле выращивания технических культур.

#### Список использованных источников

1. Дормешкин, О. Б. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с.
2. Биологическая эффективность микроудобрений в хелатной форме / Е. Л. Веревкин // Плодородие. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 21–22.
3. Максименко, Е. П. Влияние поликомпонентного удобрения «Reasil Универсал» на урожайность риса / Е. П. Максименко, А. Х. Шеуджен, В. С. Ковалев // Науч. журн. КубГАУ. – 2014. – № 102. – С. 8–10.
4. Lopez-Rayo, S. Novel chelating agents as manganese and zinc fertilizers: characterization, theoretical speciation and stability in solution / S. Lopez-Rayo, C. Correas, J. J. Lucena. – 2012. – Vol. 23, N 3. – P. 147–158. <https://doi.org/10.3184/095422912X13409631969915>
5. Water soluble fertilizer having chelated micronutrients for use in fish ponds: pat. US20060081028A1, USA: МПК C05D9/02 / Bob. E. Hummons. – Publ. date 20.04.2016.
6. Композиция для применения в сельском хозяйстве и садоводстве: пат. RU 2279802C2: МПК C05D9/00 / С. Вальберг. – Оpubл. 10.03.2005.
7. Применение жидких комплексных удобрений для предпосевной обработки семян озимой ржи / Ф. И. Привалов [и др.] // Почвоведение и агрохимия. – 2010. – Т. 45, № 2. – С. 81–88.
8. Гайсин, И. А. Оптимальные дозы и способы применения микроудобрений ЖУСС / И. А. Гайсин, Ф. Н. Сафиоллин, К. Х. Галеев // Агротех. вестн. – 2004. – № 6. – С. 14–15.
9. Гайсин, И. А. Микроудобрения в современной земледелии / И. А. Гайсин, Р. Н. Сагитова, Р. Р. Хабибуллин // Агротех. вестн. – 2010. – № 4. – С. 13–15.
10. Способ получения солей меди (II) с дикарбоновыми кислотами: пат. RU 2256648C1: МПК C 07 C 51/41, 55/02 / Е. Г. Афонин. Оpubл. 20.07.2005.
11. Magnetic studies with copper (II) salts. The structure of copper (II)  $\alpha,\omega$ -dicarboxylates and their amine derivatives / L. Dubicki [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1966. – Vol. 5, N 1. – P. 93. <https://doi.org/10.1021/ic50035a023>
12. Способ получения концентрированного раствора хелата железа и хелат железа: пат. RU 2278868C1: МПК C07F15/02, C07C229/16, C07C227/16 / Г. В. Пермитина, Е. Л. Веревкин. – Оpubл. 27.06.2006.
13. Method of preparing a manganese chelate having improved properties: pat. US 4322361: МПК C07F 13/005 / David A. Wilson, Freddie Griffin. – Publ. date 30.03.1982.
14. Korenberg, C. Corrosion on metallic tokens stored in polyurethane foam / C. Korenberg // Studies in conservation. – 2006. – Vol. 51, N 1. – P. 1–10. <https://doi.org/10.2307/20619421>
15. Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na / Chao Zhang [et al.] // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2018. – Vol. 54, N 3. – P. 858–867. <https://doi.org/10.5277/ppmp1887>
16. Omar, B. Ibrahim. Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions / Omar B. Ibrahim // Advances in applied science research. – 2012. – Vol. 3, N 6. – P. 3522–3539. <https://doi.org/10.1155/2020/1745236>
17. Шемет, А. М. Влияние физических и физико-химических свойств почв на биодоступность микроэлементов / А. М. Шемет, А. И. Фатеев // Почвоведение и агрохимия. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 106–113.
18. Романова, Т. А. Информативность почв Беларуси // Т. А. Романова // Почвоведение и агрохимия. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 153–157.

## References

1. Dormeshkin O. B. *Production of chlorine-free water-soluble complex fertilizers*. Minsk, BSTU, 2006. Minsk, 2006. 248 p. (in Russian).
2. Verevkin E. L. Biological efficiency of microfertilizers in chelated form. *Plodorodie* [Fecundity Journal], 2006, vol. 28, no. 1, pp. 21–22 (in Russian).
3. Maksimenko E. P., Sheudzhen A. Kh., Kovalev V. S. Effect of “Reasil Universal” multicomponent fertilizer on rice yield *Nauchnyy zhurnal KubGAU = Scientific Journal of KubSAU*, 2014, no.102, pp. 346–358 (in Russian).
4. Lopez-Rayó S., Correás C., Lucena J. J. Novel chelating agents as manganese and zinc fertilizers: characterization, theoretical speciation and stability in solution. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2012, vol. 23, no. 3, pp. 147–158. <https://doi.org/10.3184/095422912X13409631969915>
5. Hummons Bob. E. *Water soluble fertilizer having chelated micronutrients for use in fish ponds*. Patent USA no US20060081028A1. Publ. date 20.04.2016.
6. Valberg S. *Composition for use in agriculture and horticulture*. Patent Russia no RU 2279802C2. Publ. date 10.03.2005 (in Russian).
7. Privalov F. I., Pavlovskii V. O., Pirogovskaya G. V., Buzevich T. V., Shanbanovich G. N. Application of liquid complex fertilizers at presowing processing of seeds of winter rye. *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2010, vol. 45, no. 2, pp. 81–88 (in Russian).
8. Gaisin I. A., Safiollin F. N., Galeev K. Kh. Optimal doses and methods of using microfertilizers of liquid fertilizer stimulating composition. *Agrokhimicheskii vestnik = Agrochemical Herald*, 2004, no. 6, pp. 14–15 (in Russian).
9. Gaisin I. A., Sagitova R. N., Khabibullin R. R. Microfertilizers in modern agriculture. *Agrokhimicheskii vestnik = Agrochemical Herald*, 2010, no. 6, pp. 13–15 (in Russian).
10. Afonin E. G. *Method for obtaining salts of copper (II) with dicarboxylic acids*. Patent Russia no RU 2256648C1. Publ. date 20.07.2005 (in Russian).
11. Dubicki L., Harris C. M., Kokot E., Martin R. L. Magnetic studies with copper (II) salts. The structure of copper (II)  $\alpha,\omega$ -dicarboxylates and their amine derivatives. *Inorganic Chemistry*, 1966, vol. 5, no.1, p. 93. <https://doi.org/10.1021/ic50035a023>
12. Permitina G. V., Verevkin E. L. *Method for obtaining of iron chelate concentrated solution and iron chelate*. Patent Russia no RU 2278868C1. Publ. date 27.06.2006 (in Russian).
13. David A. Wilson, Freddie Griffin. *Method of preparing a manganese chelate having improved properties*. Patent USA no US 4322361A. Publ. date 30.03.1982.
14. Korenberg, C. Corrosion on metallic tokens stored in polyurethane foam. *Studies in conservation*, 2006, vol. 51, no 1, pp. 1–10. <https://doi.org/10.2307/20619421>
15. Chao Zhang, Shuai Wang, Zhan-fang Cao, Hong Zhong. Kinetics and mechanism of one-step reductive leaching of manganese oxide ores by EDTA/EDTA-2Na. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, vol. 54, no 3, pp. 858–867. <https://doi.org/10.5277/ppmp1887>
16. Omar B. Ibrahim. Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions. *Advances in applied science research*, 2012, vol. 3, no 6, pp. 3522–3539. <https://doi.org/10.1155/2020/1745236>
17. Shemet A. M. Fateev A. I. Influence of physical and physico-chemical properties of soils on the bioavailability of microelements. *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 106–113 (in Russian).
18. Romanova T. A. Informativeness of soils in Belarus (analytical review). *Pochvovedeniye i agrokhimiya = Soil science and agrochemistry*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 135–157 (in Russian).

## Информация об авторах

Ратко Александр Анатольевич – канд. хим. наук, зам. директора. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@gmail.com

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р хим. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Дуко Юлия Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: julietta.fifochka@gmail.com

Колбун Наталья Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolbunnatallia412@googlemail.com

## Information about the authors

Ratko Alexander A. – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aratko@gmail.com

Shevchuk Vyacheslav V. – Correspondent Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Duko Yuliya V. – Scientific Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: julietta.fifochka@gmail.com

Kolbun Natalia V. – Researcher Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolbunnatallia412@googlemail.com