

содержит неиспользованный на I цикле карбонизации KCl, он и насыщает циркулирующий раствор этой солью, а все вновь вводимое количество соли превращается в бикарбонат натрия.

На основе проведенных исследований нами предложена принципиальная схема процесса, представленная на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рашковская Е. А., Можарова Т. В., Усенко Л. Т. Укр. хим. журнал, 1962, 28, № 2, с. 282.
2. Пат. 4256719 (США).
3. Пат. 1128414 (ФРГ).
4. Пат. 1237079 (ФРГ).
5. Шокин И. Н., Крашенинников С. А. Технология соды. —М.: Химия, 1975, —288 с.
6. А. с. 1047835 (СССР). —Опубл. Б. И., 1983, № 38.

УДК 631.82:547.495.2

ПОЛУЧЕНИЕ NP-УДОБРЕНИЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА

С. В. Плышевский, В. В. Печковский, С. И. Кулешова, А. И. Кудрявцев

(Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова)

Приведены результаты исследований по разработке технологии NP-удобрений пролонгированного действия на основе карбамида и труднорастворимых фосфатов. Приведены данные по эффективности стабилизации суспензий труднорастворимых фосфатов различными ПАВ и флокулянтами. Описана лабораторная проточная установка для изучения кинетики вымывания питательных веществ из минеральных удобрений.

Решение проблемы повышения эффективности удобрений выдвигает ряд неотложных задач как в сфере их применения, так и в сфере производства. К числу важнейших задач производства удобрений следует отнести дальнейшее расширение ассортимента, получение удобрений, отвечающих требованиям сельского хозяйства и обладающих повышенным коэффициентом использования растениями. Одним из перспективных путей повышения коэффициента использования азотных удобрений считается снижение скорости растворения в почве. Из известных методов снижения скорости растворения удобрений заслуживает внимания защита гранул удобрений от быстрого растворения в почве пленками или оболочками. Известно [1], что этот метод позволяет обеспечить заторможенное, периодическое или продолжительное высвобождение питательных веществ в доступной для корневой системы растений зоне. Скорость выделения питательных веществ зависит от материала оболочки и ее физических свойств. Важно, чтобы скорость выделения обеспечивала необходимое, не ниже оптимального, поступление питательных веществ в корневую зону растений. Иначе будет наблюдаться снижение урожайности сельскохозяйственных культур по сравнению с тем, когда применяются обычные растворимые удобрения.

Основной задачей получения и применения удобрений с регулируемой скоростью растворения является достижение высокого урожая при уменьшенных дозах их внесения под сельскохозяйственные культуры. В настоящее время в качестве материала защитных оболочек для гранул азотных удобрений используют различные вещества минерального и органического происхождения в виде индивидуальных веществ

или в виде сложных составов. Пленки и покрытия получают одно- и многослойными, тонкими (2—5%) и толстыми (15—40% от массы покрытого удобрения). По своей природе материал защитного покрытия может быть либо удобрением, либо балластом, снижающим концентрацию питательных веществ в капсулированном удобрении. К покрытиям, представляющим собой удобрения, можно отнести покрытия на основе труднорастворимых мочевиноформальдегидных, фосфатных, азотсодержащих соединений и серы. Заслуживают внимания покрытия на основе фосфатных и азотсодержащих покрытий, так как исходными веществами для их получения служат традиционное фосфатное и другое сырье, используемое в производстве минеральных удобрений. Такое покрытие позволяет не только защитить азотные удобрения от преждевременного вымывания и потерь продуктов разложения соединений азота в почве в окружающую среду, но и получить на основе азотных удобрений комплексные удобрения типа NP или NPK. Кроме того, защитное покрытие можно использовать в качестве носителя микроэлементов, биологически активных веществ, пестицидов, инсектофунгицидов, ингибиторов нитрификации и других полезных для растений веществ.

В процессе разработки защитных покрытий для гранул азотных удобрений нами был проведен поиск труднорастворимых фосфор- и азотсодержащих соединений и составов как в традиционных для производства минеральных удобрений системах, так и в нетрадиционных.

Известно [2], что в системе $MgO-P_2O_5-NH_3-H_2O$ образуется ряд соединений, обладающих низкой растворимостью в воде. К ним можно отнести магнийаммонийфосфат и димагнийфосфат. В системе $CaO-P_2O_5-NH_3-H_2O$ наименьшей растворимостью в воде обладают дикальцийфосфат, кальцийгидроксилапатит, трикальцийфосфат [3]. В системе $MgO-Na_2O-P_2O_5-H_2O$ низкой растворимостью в воде обладают малоизученные двойные фосфаты $MgNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$, а в аналогичной системе с $CaO-CaNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$. Установлено, что в системе $MgO-CaO-P_2O_5-H_2O$, образуется смесь труднорастворимых гидрофосфатов $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Для получения защитных покрытий на основе магнийаммонийфосфата было опробовано различное исходное сырье: экстракционная фосфорная кислота, аммиак, аммофос, аммофосная пульпа, каустический магнезит, оксид и гидроксид магния. Для получения защитных покрытий на основе фосфатов кальция в качестве исходного сырья были использованы оксид кальция, мел, известняк, аммиак, экстракционная фосфорная кислота. Составы защитного покрытия на основе смешанных фосфатов $MgNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$ и $CaNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$ легко получаются при взаимодействии экстракционной фосфорной кислоты, частично нейтрализованной содой, с карбонатами кальция и магния или доломитом.

Формирование защитного покрытия на гранулах карбамида осуществляли во вращающемся барабане и на установке с псевдооживленным слоем гранул. На лабораторной установке с барабанным гранулятором на гранулы карбамида наносили покрытия из суспензии, содержащей продукты взаимодействия раствора дигидрофосфата натрия и доломита, т. е. формировали покрытие на основе смеси двойных фосфатов натрия и магния, натрия и кальция. Наиболее качественное покрытие было получено при использовании 70—85 масс.% суспензии. Для достижения в удобрении соотношения $N : P = 1 : 0,5 \div 1,0$ на гранулах карбамида создавали защитное покрытие, масса которого составляла 25—50% от массы удобрения.

Защитное покрытие на основе магнийаммонийфосфата и гидрофосфатов кальция или смеси гидрофосфатов кальция и магния наносили на гранулы карбамида на лабораторной установке псевдооживленного

слоя (рис. 1). Масса покрытия составляла до 25% от массы удобрений. Аналогичная установка производительностью 25 кг/ч периодического действия была создана на Гродненском ПО «Азот». На ней были отработаны технологические параметры процесса и определены близкие к оптимальным условиям его проведения, в частности температура слоя 75—80°С, псевдоожигающего агента 120—125°С, расход воздуха на псевдоожигание 180—200 м³/ч, давление воздуха на форсунке 147,2—196,2 кПа. Суспензия магнийаммонийфосфата имела рН 7—8, соотношение Ж : Т 0,5—0,7. Образцы удобрений с массой защитного покрытия 10—25% содержали (масс.%): N-карбамидного 37,1—41,2; N-аммонийного 0,8—1,0; P₂O₅общ 2,8—6,2; P₂O₅ усвояемого 2,8—6,2. Концентрация питательных (N+P₂O₅) достигала 44,0—44,3 масс.%. Влажность удобрений составляла 0,8—1,2%.

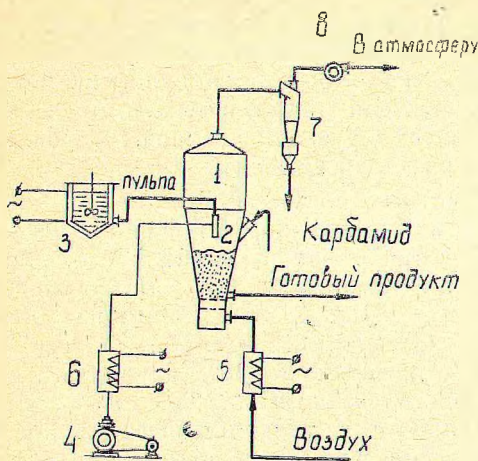


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — гранулятор, 2 — форсунка, 3 — напорный бак, 4 — компрессор, 5 — электрокалорифер для распыливающего агента, 6 — электрокалорифер для псевдоожигающего агента, 7 — циклон, 8 — хвостовой вентилятор

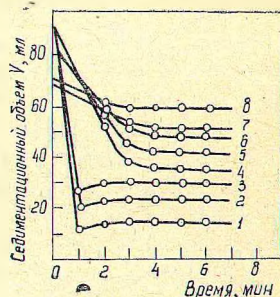


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения суспензии магнийаммонийфосфата от концентрации твердой фазы (масс.%): 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 30, 5 — 35, 6 — 40, 7 — 45, 8 — 50

Одной из трудностей, с которой пришлось столкнуться при формировании защитных покрытий в псевдоожиганном слое, была низкая седиментационная устойчивость суспензий труднорастворимых фосфатов. На рис. 2 представлены кривые седиментации суспензии магнийаммонийфосфата различной концентрации. Как видно из рис. 2, суспензии магнийаммонийфосфата обладают высокой скоростью осаждения твердой фазы, процесс осаждения суспензий заканчивается в течение 1—3 мин. Нами было изучено влияние ряда ПАВ и флокулянтов на седиментационную устойчивость и реологические свойства суспензий. Как видно из рис. 3, наибольшей эффективностью стабилизации суспензий магнийаммонийфосфата обладает карбоксиметилцеллюлоза. Введение в состав суспензии карбоксиметилцеллюлозы в количестве 0,05 г/г твердой фазы позволяет более чем в 30 раз снизить скорость осаждения твердой фазы. Все полученные образцы NP-удобрений обладали хорошими физико-механическими свойствами, имели достаточно высокую прочность, хорошую рассыпчатость, не слеживались.

Изучение интенсивности растворения карбамида, покрытого защитными оболочками, проводили на проточной лабораторной установке, представляющей модифицированную почвенную колонку (рис. 4). Навеска удобрений в виде монослоя помещалась в проточную ячейку. На установке можно задавать различные условия растворения, меняя ско-

рость потока, температуру и т. д. Фракции элюата отбирали с помощью автоматического устройства—хроматографического коллектора ХККВ-1 и подвергали химическому анализу на содержание карбамида по методике [4]. Установлено, что растворимость обычных азотных удобрений характеризуется резким возрастанием и быстрым спадом концентрации питательных компонентов в растворе вымывания. Растворение покрытых защитной оболочкой удобрений как по времени, так и по характеру изменения концентрации занимает промежуточное положение между растворением исходного удобрения и материалом защитного покрытия.

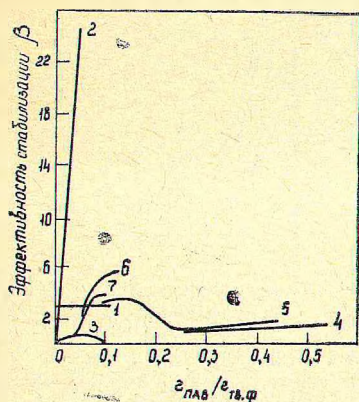


Рис. 3. Эффективность стабилизации суспензии магнийаммонийфосфата ПАВ и флокулянтами: 1 — ОП-10; 2 — карбоксиметилцеллюлоза, 3 — масло глицеринового эфира канифоли, 4 — полиакриламид, 5 — сульфат алюминия, 6 — сульфат железа

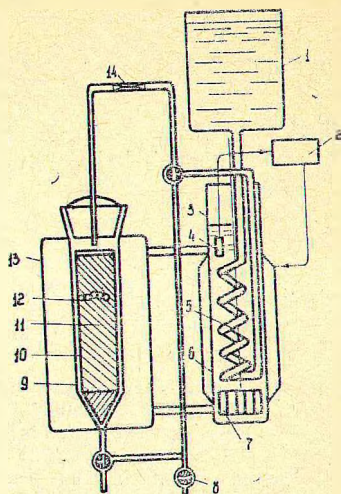


Рис. 4. Схема лабораторной установки для изучения кинетики вымывания питательных веществ из минеральных удобрений: 1 — резервуар для раствора, 2 — терморегулятор, 3 — термостат, 4 — датчик температуры, 5 — смеситель, 6 — обогреватель, 7 — роторный насос, 8 — двухходовой кран, 9 — проточная ячейка, 10 — сменный сетчатый патрон, 11 — наполнитель, 12 — удобрение, 13 — термостатирующая ячейка, 14 — капилляр

Данные исследования интенсивности растворения образцов удобрений, полученных путем нанесения на гранулы карбамида защитных покрытий на основе магнийаммонийфосфата и фосфатов кальция, показывают, что при увеличении массы покрытия до 50% от массы удобрения продолжительность полного вымывания карбамида возрастает от 5 до 30—40 мин, т. е. в 6—8 раз (рис. 5). То же самое наблюдается для образцов удобрений, полученных путем нанесения на гранулы карбамида защитного покрытия на основе двойных фосфатов магния и натрия, кальция и натрия при увеличении в удобрении соотношения $N:P_2O_5$ от 0,5 до 1. Продолжительность процесса вымывания питательных веществ из указанных удобрений можно еще незначительно понизить, за счет изменения технологических параметров процесса нанесения защитных покрытий. Более глубокое регулирование процесса вымывания питательных веществ из ядра удобрения может быть достигнуто путем введения в состав суспензии труднорастворимых фосфатов гидрофобизаторов, например, мочевиноформальдегидных смол, некоторых отходов нефтехимических производств и т. д. Гидрофобизаторы, введенные в небольших количествах в состав защитного покрытия, позволяют достичь снижения скорости вымывания питательных веществ из ядра удобрения и замедлить процесс выделения питательных ве-

ществ еще в несколько десятков раз. На рис. 6 приведены кинетические кривые вымывания азота карбамида из удобрений, полученных путем нанесения на гранулы карбамида защитного покрытия на основе каустического магнетита, содержащего гидрофобизатор — отход нефтехимического производства.

Таким образом, концентрированные NP-удобрения пролонгированного действия могут быть получены путем нанесения на гранулы карбамида защитного покрытия на основе таких труднорастворимых фосфа-

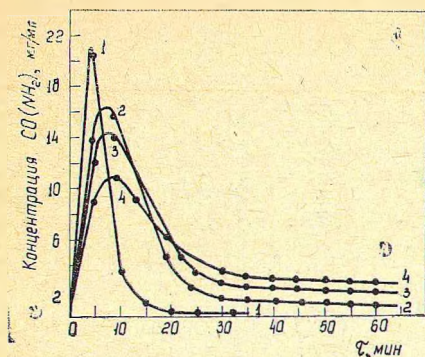


Рис. 5. Кинетические кривые вымывания карбамида из удобрений с покрытием на основе магнийаммонийфосфата: 1 — исходный карбамид, 2—4 — удобрения с защитным покрытием, масса которого составляет соответственно 20, 25, 40% от массы удобрения

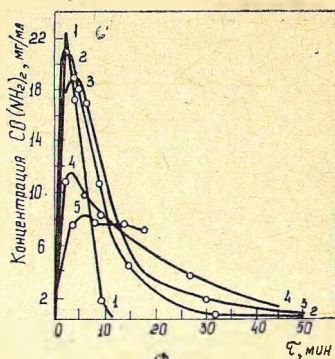


Рис. 6. Кинетические кривые вымывания карбамида из удобрений с покрытием на основе каустического магнетита, масса которого составляет 40% от массы удобрения: 1 — исходный карбамид, 2—5 — удобрения с защитным покрытием, обработанным различными количествами гидрофобизатора — отхода нефтехимического производства

тов, как магнийаммонийфосфат, дикальцийфосфат, смеси гидрофосфатов $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, двойных фосфатов $MgNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$ и $CaNaPO_4 \cdot 1,5H_2O$. При этом разрабатываемая технология предусматривает получение комплексных удобрений с разным соотношением питательных компонентов $N:P_2O_5$ и различной скоростью выделения питательных веществ, что особенно важно в условиях существующего зафосфачивания почв.

Проведение 3-х летних вегетационных испытаний разработанных NP-удобрений на таких сельскохозяйственных культурах, как ячмень, показало, что применение NP-удобрений на основе карбамида позволило повысить урожайность сельскохозяйственных культур и увеличить коэффициент использования растениями питательных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпекторов Г. Я., Позин Л. М., Михайлов В. И. Удобрения с регулируемой скоростью растворения. — М.: НИИТЭХИМ, 1983. — 47 с.
2. Frazier A. W., Iehr J. R., Smith J. P. J. Agr. Food Chem., 1964, 12, с. 198—201.
3. Абашкина Т. Ф., Бруцкус Е. Б. Тр. НИУИФ. — М.: 1963, с. 22—31.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М.: Химия, 1975. — 218 с.