

И. П. Наркевич, Н. И. Воробьев, Н. С. Кашуба,
Л. К. Островский

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПОНИЖЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА И МОЧЕВИНЫ

Азотные удобрения, выпускаемые химической промышленностью, являются легкорастворимыми соединениями. Поэтому при использовании теряется 30—50% азота, а вымывание азотных удобрений из почвы — одна из основных причин загрязнения водоемов. Применение азотных удобрений с пониженной растворимостью позволяет уменьшить их вредное влияние на окружающую среду и увеличить эффективность их использования.

Азотные удобрения с пониженной растворимостью можно получить путем покрытия их различными химическими соединениями, например, серы. При этом одновременно частично восполняется недостаток серы в почве [1].

Авторы работы [2] в качестве серосодержащего компонента применяли гипс. В результате взаимодействия мочевины и гипса образуется соединение $\text{CaSO}_4 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Отмечено, что удобрения, содержащие гипс, менее чувствительны к влаге и имеют длительный срок действия. В связи с этим несомненный интерес представляют исследования, связанные с применением в качестве серо-фосфорсодержащего компонента фосфогипса — многотоннажного отхода производства экстракционной фосфорной кислоты, позволяющего получить сложные удобрения с пониженной растворимостью.

С этой целью в качестве исходных компонентов использовали фосфогипс — отход производства экстракционной фосфорной кислоты Гомельского химического завода следующего состава (массовая доля, %): $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ — 68,97; гигроскопическая вода $\text{H}_2\text{O}_{\text{гипс}}$ — 19,70; нерастворимый P_2O_5 — 0,25; водорастворимый P_2O_5 — 0,52; нерастворимый F — 0,12; водорастворимый F — 0,45, а также мочевины, удовлетворяющую требованиям ГОСТа 6691-77.

Удобрения с пониженной растворимостью получали смешением мочевины, взятой либо в кристаллическом, либо в гранулированном виде, с фосфогипсом, содержа-

Условия получения и состав удобрений
с пониженной растворимостью на основе мочевины и фосфогипса

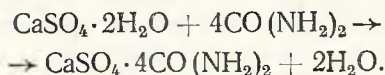
№ образцы	Молярное соотношение $\text{CaSO}_4:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	T, К	Состав удобрения, %			
			N _{общ}	CaO	SO ₃	H ₂ O _{гигр}
1	1 : 1	353	14,31	28,34	38,25	2,7
2	1 : 3	343	25,83	17,15	24,62	2,8
3	1 : 3	353	23,97	19,12	26,21	3,2
4	1 : 4	343	29,84	14,09	29,62	1,3
5	1 : 4	353	28,65	15,22	20,57	2,7

щим 36—44% влаги, при молярном соотношении CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, равном 1,0:(1,0÷4,0). После смешения массу подсушивали при $T=343\div 353$ К и гранулировали при той же температуре во вращающемся барабане либо смешивали с ретуром в соотношении пульпа : ретур, равном 1,0:(0,70÷0,85), и затем также гранулировали. Полученные образцы анализировали на содержание оксида кальция, серного ангидрида и общего азота N_{общ}.

Для определения растворимости удобрения использовали установку, представляющую собой колонку длиной 0,7 м и диаметром 0,03 м и заполненную кварцевым песком. В колонку помещали навеску удобрения и поддерживали в ней постоянный уровень воды. Пробы отбирали через каждые 5 мин. Содержание азота определяли спектрофотометрическим методом [3].

Исследование структуры полученных образцов проводилось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-0,5 с медным антикатодом.

При смешении исходных компонентов протекает следующая реакция:



Мочевина, взаимодействуя с дигидратом сульфата кальция, который является основным компонентом фосфогипса, вытесняет из него кристаллизационную и гигроскопическую влагу, образуя при этом легкоподвижную пульпу.

Как видно из таблицы, удобрения можно получать при молярном соотношении CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, равном

1,0 : (1,0 ÷ 4,0). Взаимодействие мочевины с дигидратом сульфата кальция начинается уже при комнатной температуре, что было доказано специальными опытами, однако в этом случае скорость взаимодействия исходных компонентов мала. Оптимальная температура ведения процесса — 343—353 К. Более высокая температура не желательна вследствие разложения как самой мочевины, так и ее аддукта.

Для образцов 2—5, полученных при молярном соотношении CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, равном 1:(3 ÷ 4) (рис. 1), рентгенограммы совпадают с литературными данными для соединения типа $\text{CaSO}_4 \cdot 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и отличаются от

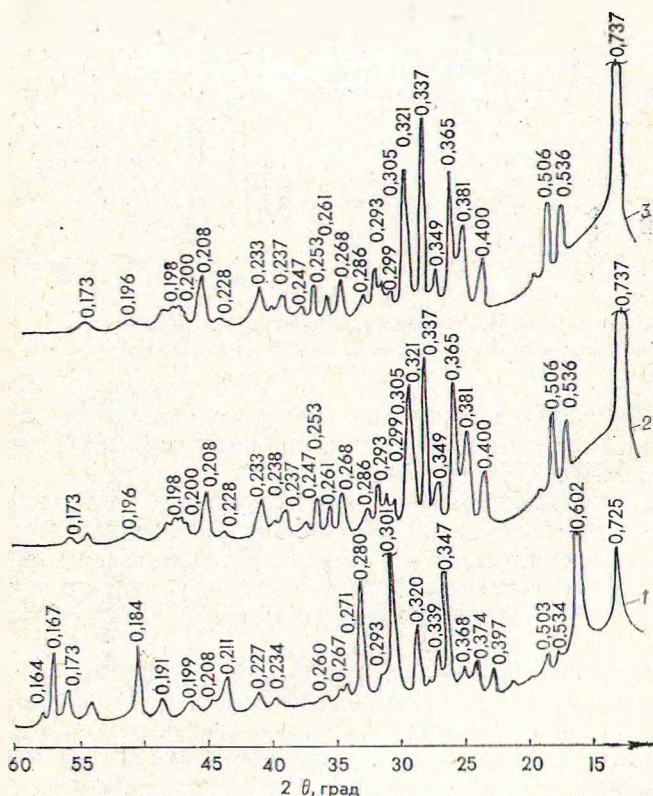


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных удобрений:
 1—молярное соотношение CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:1; 2— CaSO_4 :
 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:3; 3— CaSO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:4. Цифрами обозначены
 межплоскостные расстояния, нм

рентгенограмм как мочевины, так и фосфогипса (рис. 2). Рентгенограммы синтезированных образцов не являются суммой рентгенограмм исходных веществ, что свидетельствует об образовании аддукта $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Как видно из рис. 1, в результате взаимодействия мочевины с фосфогипсом, взятых при молярном соотношении CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, равном 1:1, получена смесь аддукта $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и полугидрата сульфата кальция

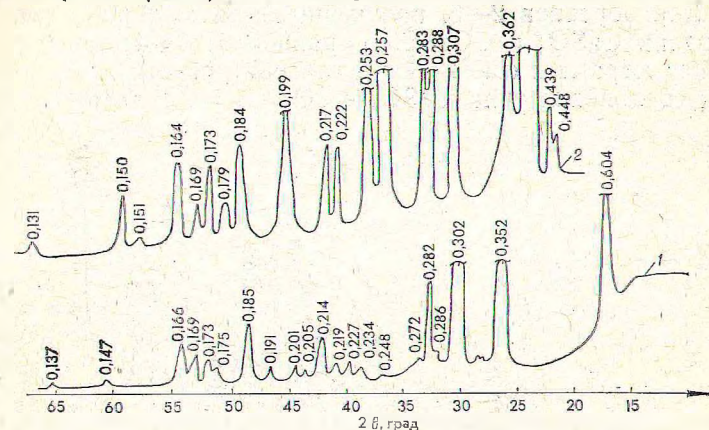


Рис. 2. Рентгенограммы исходных веществ:

1—фосфогипс; 2—мочевина. Цифрами обозначены межплоскостные расстояния, нм

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, на наличие которого указывают пики с межплоскостными расстояниями, равными 0,602; 0,347; 0,301; 0,280; 0,184; 0,167 нм.

Длительность растворения полученных удобрений по сравнению с исходной мочевиной, как свидетельствует рис. 3, возрастает в 4,5—5 раз. Следовательно, фосфогипс способствует переводу азота, поступающего с мочевиной, в медленнорастворимую форму за счет образования аддукта.

Образцы полученных удобрений были подвергнуты агрохимическим испытаниям на Раменской агрохимической опытной станции. Изучалась эффективность действия этих удобрений на урожайность кукурузы, подсолнечника, сахарной свеклы и однолетних кормовых трав. Испытания осуществлялись в условиях вегетационных опытов на почвах с различной обеспеченностью серой. Результаты показали, что эффективность этих удобрений

ний не ниже эффективности исходной мочевины на почвах, обеспеченных серой, а на почвах с недостатком серы они обеспечивают прибавку урожая на 49—94%.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что во всех синтезированных образцах азот находится в медленнодействующей форме и период вымывания азота больше, чем у исходной мочевины. Новые удобрения по сравнению с известными имеют следующие преимущества: обеспечивают потребность растений в сере и азоте одновременно, исключаются потери азота при поверхностном внесении удобрений по сравнению с мочевиной, повышается коэффициент использования азота за счет уменьшения растворимости компонента удобрения.

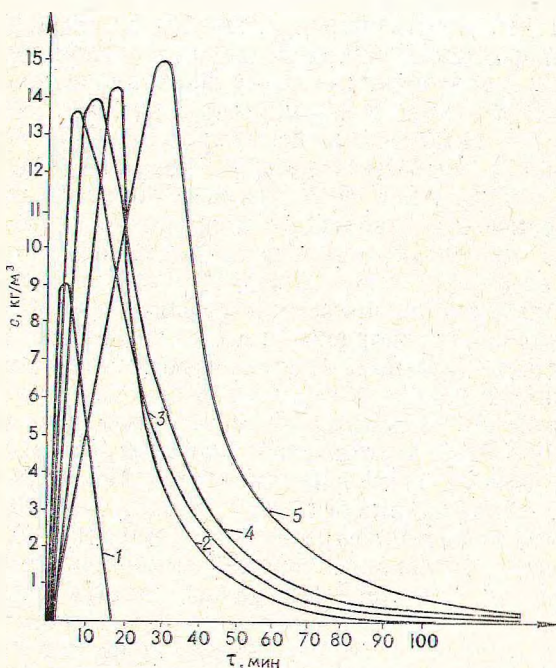


Рис. 3. Кинетические кривые вымывания мочевины из удобрений:

1—мочевина; 2—удобрение, полученное при молярном соотношении CaSO_4 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, равном 1:1; 3— CaSO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:2; 4— CaSO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:3; 5— CaSO_4 : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 1:4; c —массовая концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; τ —время

ЛИТЕРАТУРА

1. Конейкина А. Н. Значение вторичных элементов питания для сельскохозяйственных культур // Хим. пром-сть за рубежом.— 1984.— № 1.— С. 26—43.
2. Willaker G. W., Lundstrom F. O., Hendrich S. B. Reaction between urea and gypsum // Ind. Eng. Chem.— 1933.— N 25.— P. 1280—1284.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений и кормовых фосфатов.— М., 1975.— 215 с.

УДК 631.812

С. В. Плышевский, С. И. Кулешова

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ

Один из перспективных способов модифицирования минеральных удобрений с целью повышения коэффициента их использования — капсулирование гранул в полимерные оболочки и формирование на их поверхности труднорастворимых защитных покрытий [1]. Согласно требованиям, предъявляемым к гранулированным удобрениям, материал покрытия должен обладать механической прочностью, отверждаться при низкой температуре, быть концентрированным по содержанию питательных веществ.

В данной работе приведены результаты исследований по получению труднорастворимого защитного покрытия, содержащего магнийаммонийфосфат, известный как удобрение [2].

В качестве исходных веществ были использованы MgO , $Mg(OH)_2$, каустический магнезит, термическая и экстракционная фосфорная кислота, 25%-ный раствор NH_4OH , аммофос, аммофосная пульпа. Взаимодействие указанных веществ осуществлялось в условиях, обеспечивающих образование магнийаммонийфосфата. Как показали данные рентгенофазового и ИК спектроскопического анализа, в композициях кроме $MgNH_4PO_4 \times xH_2O$ и $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ присутствует также $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Для изучения свойств композиций образцы готовили по методике, изложенной в работе [3]. Физико-механические свойства образцов определяли по стандартным методикам [4], скорость растворения в воде — методом, описанным в работе [5].