

Соломин В.Е.

студент

4 курс, факультет «Химическая технология

неорганических веществ»

Ивановский государственный

химико-технологический университет

Россия, г. Иваново

КОМПЛЕКСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДА

Аннотация: Статья посвящена комплексным минеральным удобрениям. Рассмотрены преимущества и недостатки карбамида как удобрения. Приведены способы получения двойных солей на основе карбамида. Твердые минеральные удобрения на основе карбамида. А так же жидкие минеральные удобрения.

Ключевые слова: Минеральные удобрения, карбамид, двойные соли, катализатор.

Annotation: The article is devoted to complex mineral fertilizers. The advantages and disadvantages of urea as a fertilizer are considered. Methods for obtaining double salts based on urea are given. Solid mineral fertilizers based on urea. As well as liquid mineral fertilizers.

Key words: Минеральные удобрения, карбамид, двойные соли, катализатор.

Карбамид (мочевина), состав: 46% азота (аммиачная форма), формула мочевины NH_2CONH_2 . Карбамид применяется на всех типах почв, более эффективен в виде раствора (выпускается в кристаллическом виде, но при внесении в сухом виде действие медленное, часть азота вымывается), подкисляет почву, поэтому требуется одновременное внесение извести: на 1 кг мочевины 0,8 кг извести. Нормы внесения сухой мочевины 10-20 г на 1 м².

Для приготовления раствора 50–70 г сухой мочевины нужно растворить в 10 л воды, расход — 10 л на 10 м². Можно смешивать мочевины с натриевой и калиевой селитрой, навозом, хлористым калием, сульфатом калия, аммиачной селитрой. Карбамид внешний вид удобрения – это белые гранулы с желтоватым или сероватым оттенком.

Главное отличие Карбамида от других азотистых удобрений в высокой концентрации активных веществ. В результате контакта с микроорганизмами, которые содержатся в грунте, Мочевина трансформируется в аммиачную форму азота, а затем в нитратную.

Преимущества Карбамида

- Гранулы быстры и без осадка растворяются в воде.
- Нитраты при условии правильного применения подкормки не накапливаются в урожае.
- Наблюдается быстрое наращивание вегетативной массы.
- В зернах злаковых растений увеличивается содержание белка, повышается урожайность всех сельскохозяйственных культур.

Недостатки

- При подготовке раствора нужно учесть разницу температур между удобрением и воздухом. В процессе растворения гранул в воде происходит эндотермическая реакция, в результате которой готовый раствор охлаждается. Если растворить 20 кг Карбамида в 100 литрах воды, раствор станет холоднее на 9 градусов. Обработка таким удобрением вызовет стресс у растений. Допустимая разница между температурой подкормки и воздуха не более 10 градусов.
- При несоблюдении концентрации, указанной на упаковке, на листьях и корнях появляются ожоги, которые могут привести к гибели растения. Прежде всего, это касается подкормки молодых саженцев и всходов.

Минеральные удобрения бывают двух типов:

- Простые

- **Комплексные**

Понятие простого удобрения условное, как правило, химическая формула такого удобрения подсказывает наличие в нем дополнительных химических элементов, которые находятся в очень небольшом количестве по сравнению с основным.

Комплексные удобрения (сложносоставные) содержат два или три основных компонента: азот, фосфор, калий, поэтому классифицируются как трехкомпонентные или двухкомпонентные. Нормы внесения комплексных удобрений должны рассчитываться согласно инструкции, так как точные дозировки (разница в несколько процентов у разных марок) указаны только у производителя. [2, с.49]

Двойные соли на основе карбамида.

Способ получения твердого двойного кобальтцианидного (ДМЦ) катализатора полимеризации пропиленоксида, включающий стадии получения суспензии катализатора посредством реагирования водных растворов соли Со и цианида металла в присутствии комплексообразователя и простого полиэфира, перемешивания суспензии катализатора, выделения полиэфирсодержащего катализатора из суспензии, выделения и сушки твердого ДМЦ катализатора, отличающийся тем, что на стадии получения суспензии катализатора в реакционную смесь дополнительно добавляют 0,0005-0,05 мас.% 1,2-алкиленгликоля в расчете на простой полиэфир, а в качестве простого полиэфира используют полиоксиалкилендиол или полиоксипропиленмоноол с молекулярными массами до 1500, а стадии перемешивания суспензии катализатора и выделения полиэфирсодержащего катализатора из суспензии проводят при температуре 55-70°C, при этом стадию сушки выделенного твердого ДМЦ катализатора проводят при атмосферном давлении при температуре 70-100°C.

Настоящее изобретение относится к двойным металлоцианидным (ДМЦ) комплексным катализаторам, пригодным для полимеризации

эпоксисоединений. В частности, ДМЦ катализаторы, соответствующие настоящему изобретению, в состав которых входит простой полиэфир, обладают высокой активностью.

ДМЦ катализатор представляет собой биметаллическое комплексное соединение, у которого лигандное окружение первого порядка включает в основном анионы цианида, а лигандное окружение второго порядка формируется спиртами, альдегидами, простыми и сложными эфирами:



где лиганд - спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, амиды, мочевины и т.п.

ДМЦ катализатор получают осаждением при смешении водных растворов солей Zn, Fe(II), Co(II) или Ni(II) (обычно ZnCl₂) с водорастворимым комплексным соединением типа K_m[M(CN)_n] где, M - металл из ряда Co, Fe, Ni (часто K₃[Co(CN)₆]). Традиционным предпочтительным комплексообразователем является глим (диметоксиэтан), с помощью которого получают ДМЦ катализаторы, имеющие активность в пределах от 0,1 до 0,5 кг пропиленоксида (ПО)/г Co (кобальта) в минуту на 100 частей на миллион (ppm) катализатора, в пересчете на массу готового простого полиэфира (ПП), при 105°C.

Образец этого порошкообразного катализатора используют для испытания на активность. При загрузке катализатора 100 ppm катализатора в пересчете на массу готового ПП (ММ-6000) и температуре полимеризации 105°C, активность упомянутого катализатора определяют в виде килограммов пропиленоксида /грамм кобальта/ минуту, и она составляет 5 кг ПО/г Co в мин.

Недостатками данного способа получения ДМЦ катализатора является его недостаточно высокая активность, из-за чего приходится использовать высокую дозировку катализатора.

Технической задачей изобретения является разработка способа получения высокоэффективного ДМЦ катализатора.

Техническая задача достигается тем, что при получении твердых ДМЦ катализаторов на стадии получения суспензии катализатора в реакционную смесь дополнительно добавляют 0,0005-0,05 мас. % 1,2-алкиленгликоля в расчете на ПП. В качестве 1,2-алкиленгликоля применяют этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль, а в качестве ПП используют полиоксиалкилендиол или полиоксиалкиленмоноол, который имеет среднечисленную молекулярную массу до 1500. К числу подходящего ПП относят полиалкиленмоноол, полученный полимеризацией алкиленоксида и спирта с низкой молекулярной массой, содержащих от 1 до 10 атомов углерода. В качестве алкиленоксида применяют этиленоксид или пропиленоксид. В рамках изобретения предпочтительными являются алифатические спирты, содержащие от 3 до 8 атомов углерода. К числу подходящего ПП относят полиалкилендиол, полученный полимеризацией алкиленоксида и диола, такого как этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), пропиленгликоль (ПГ) или дипропиленгликоль (ДППГ). Особое предпочтение отдается ДЭГ и ДППГ. В качестве алкиленоксида применяют этиленоксид или пропиленоксид.

Твердые сложные удобрения на основе карбамида.

Преимущества гранулированных удобрений:

- Из-за меньшего контакта с веществами почвы они медленнее, чем порошки переходят в недоступное для растений состояние, а значит, корнями впитывается большее количество;
- Требуется вносить меньший объем удобрений (например, расход суперфосфата в гранулах в два раза ниже, чем в порошке);
- Питают почву равномерно;
- Не разносятся ветром, благодаря этому не попадают в дыхательные пути человека и в полном объеме достигают корней растений;
- Гранулы не вымываются из почвы водой;

- Для их внесения могут быть использованы механизированные методы, что актуально при подкормке больших площадей, при этом удобрения распределяются равномерно и экономно расходуются.

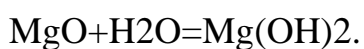
Гранулированное комплексное бесхлорное азотно-калийно-магниевое удобрение. [2, с. 71]

Изобретение относится к сельскому хозяйству. Гранулированное комплексное бесхлорное азотно-калийно-магниевое удобрение содержит смесь карбамида с аммиачной селитрой и сульфат калия, причем гранулы содержат указанные компоненты в составе гомогенной композиции с гидроксидсульфатом магния формулы $n\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n=1, 2, 3$ и $m=0-8$, при этом содержание азота - $6 \div 23$ мас.%, калия (выраженного как K_2O) - $8 \div 14$ мас.%, магния (выраженного как MgO) - $8 \div 20$ мас.%, а массовое соотношение $\text{N}:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO}$ составляет $1:(0,5 \div 1,8):(0,4 \div 3)$. Способ получения гранулированного комплексного бесхлорного азотно-калийно-магнезиевого удобрения включает получение раствора карбамида, аммиачной селитры и гидросульфата калия, добавление каустического магнезита, при этом указанные компоненты берут в количествах, обеспечивающих в удобрении массовое соотношение $\text{N}:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO}=1:(0,5 \div 1,8):(0,4 \div 3)$, перемешивание полученной суспензии до образования гомогенной сметанообразной массы, нагревание до $90-120^\circ\text{C}$, выдержку до загустевания, охлаждение и гранулирование. Изобретение позволяет получить гранулированное комплексное азотно-калийно-магниевое удобрение с регулируемой скоростью растворения гранул.

Формула изобретения

Сначала получают раствор карбамида с аммиачной селитрой (или используют промышленную карбамидо-аммиачную смесь - КАС), к которому добавляют гидросульфат калия KHSO_4 и каустический магнезит (КМ), основным веществом которого является MgO , для нейтрализации

гидросульфата калия с образованием K_2SO_4 и $MgSO_4$, а также превращения MgO в $Mg(OH)_2$:



Смесь подогревают до $90-120^\circ C$ для полной гидратации избыточного MgO и удаления свободной воды, не связанной с цементом Сореля, до достижения примерно 18-20%-ной концентрации $MgSO_4$, необходимой для начала образования цемента Сореля - $nMg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot mH_2O$. В момент начала «схватывания» загустевшую смесь охлаждают и гранулируют.

Количество воды, поступающей с сырьевыми компонентами, должно обеспечивать полное протекание реакций, при этом избыток ее составляет 10-20% от теоретически необходимого с учетом потерь в виде пара при температуре $90-120^\circ C$.

Для ускорения процесса образования цемента Сореля температуру смеси поддерживают в пределах $90-120^\circ C$, при этом верхний предел температуры ограничивается высокой скоростью потери воды в виде пара, а также вероятностью разложения азотных удобрений с выделением аммиака.

Регулирование скорости растворения удобрения в почве осуществляется путем изменения соотношения суммы исходных калийных и азотных соединений к каустическому магнезиту. Чем больше в получаемом $NKMg$ -удобрении отношение массы цемента Сореля к массе смеси ($K_{мд} + AC + K_2SO_4$), тем меньше скорость вымывания из него азота и калия. Оптимальным является количество каустического магнезита, необходимого для получения гидроксидсульфата магния состава $(1 \div 3)Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$ (~30-60% от массы удобрения). При меньшем содержании каустического магнезита образующееся относительно малое количество цемента Сореля (менее 30%) не способно удерживать большую массу смеси карбамида, аммиачной селитры и сульфата калия, что приводит при хранении к образованию так называемого «мажущегося» удобрения. При

большем содержании каустического магнезита (когда количество цемента Сореля больше 60%), получается неуравновешенное по составу удобрение с большим избытком MgO относительно азота и калия (при массовом отношении $MgO:(N+K_2O)>1$ наблюдается угнетение развития растений).

Прочность гранул получаемого НКМg-удобрения благодаря цементу Сореля значительно превышает прочность гранул исходных азотных удобрений и продолжает возрастать непрерывно в течение последующих 1-4 недель вследствие превращения остаточного количества MgO в Mg(OH)₂ при поглощении влаги из воздуха и образования дополнительного количества $nMg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot mH_2O$ в твердом состоянии.

Для осуществления способа в качестве исходных могут быть использованы следующие сырьевые компоненты:

- карбамид (Кмд) - $(NH_2)_2CO$ (ГОСТ 2081-2010) или раствор карбамида в воде;
- аммиачная селитра (АС) - NH_4NO_3 (ГОСТ 2-85) или раствор аммиачной селитры в воде;
- промышленная карбамидно-аммиачная смесь (КАС) различных марок по ТУ 2181-629-00209023-02;
- каустический магнезит (КМ) марки ПМК-85 (MgO=85%) или других марок (ГОСТ 1216-87);
- гидросульфат калия (ГСК) - $KHSO_4$, полученный взаимодействием некондиционного мелкодисперсного KCl с серной кислотой.

При использовании промышленной КАС, например, марки КАС-30 (содержание N=30%, массовое соотношение $NNH_2:NNH_4:NNO_3=2,2:1:1$), для достижения заявленного соотношения различных форм азота ($NNH_2:NNH_4:NNO_3=(0,5 \div 1,5):1:1$) к ней добавляют гранулированную аммиачную селитру. [1, с.55]

Жидкие сложные удобрения на основе карбамида.

Их преимущество – невысокие энергетические затраты при производстве (исключаются упаривание, грануляция), не требуется разового

использования тары. Можно механизировать все работы – от доставки до внесения в поле.

Жидкие туки дают не меньший удобрительный эффект, чем твердые. Поэтому коэффициент энергетичности их в 2–2,5 раза выше, чем у аммонийной селитры или мочевины.

Однако использование жидких форм требует значительных разовых затрат на металлические емкости, машины для внесения. Необходима более высокая «агрономическая культура», включая соблюдение техники безопасности на всех этапах работ. Существует и сезонность поставок – главным образом в теплый период года.

К жидким относится способ получения жидкого суспензированного азотного удобрения.

Изобретение относится к сельскому хозяйству. Способ переработки фосфогипса на сложное удобрение включает конверсию фосфогипса с последующим отделением осадка от раствора, причем перед конверсией фосфогипса получают его суспензию с влажностью 56-59%, полученную суспензию фосфогипса разделяют на две части, проводят конверсию первой части суспензии фосфогипса при температуре 70-100°C путем ввода в нее при непрерывном перемешивании карбоната натрия с образованием суспензии, состоящей из карбоната кальция и раствора сульфата натрия, а во вторую часть суспензии фосфогипса вводят при непрерывном перемешивании карбамид при определенном соотношении компонентов, при этом поддерживают температуру суспензии 50-55°C, в результате чего получают суспензию химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, карбонат кальция, полученный после конверсии первой части суспензии фосфогипса, смешивают с суспензией химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, причем смешение карбоната кальция с химическим соединением $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ведут при определенном соотношении компонентов, полученную в результате такого смешения суспензию сложного удобрения направляют на сушку и

грануляцию. Изобретение позволяет расширить арсенал способов переработки фосфогипса

Способ переработки фосфогипса на сложное удобрение, содержащее азот, кальций и серу, включающий конверсию фосфогипса с последующим отделением осадка от раствора, отличающийся тем, что перед конверсией фосфогипса получают его суспензию с влажностью 56-59%, полученную суспензию фосфогипса разделяют на две части, проводят конверсию первой части суспензии фосфогипса при температуре 70-100°C путем ввода в нее при непрерывном перемешивании карбоната натрия с образованием суспензии, состоящей из карбоната кальция и раствора сульфата натрия, карбонат кальция отделяют от раствора сульфата натрия и промывают, а во вторую часть суспензии фосфогипса вводят при непрерывном перемешивании карбамид при следующем соотношении фосфогипса в пересчете на сухой и карбамида, мас. %: фосфогипс 36, карбамид 64, при этом поддерживают температуру суспензии 50-55°C, в результате чего получают суспензию химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, карбонат кальция, полученный после конверсии первой части суспензии фосфогипса, смешивают с суспензией химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, полученной от переработки второй части суспензии фосфогипса, причем смешение карбоната кальция с химическим соединением $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ведут при соотношении, мас. %: карбонат кальция 0,1-21,0, химическое соединение $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 279,0-99,9, полученную в результате такого смешения суспензию сложного удобрения направляют на сушку и грануляцию.[1, с.34]

Использованные источники:

- 1.«Основные процессы технологии минеральных удобрений» — П.В.Классен, И.Г.Гришаев, Москва «Химия» 1990 [34-87];
2. Постоянный технологический регламент цеха Карбамид №31 «НАК«Азот».-2013 г. А.В. Шишинов.[49-100]