

УДК 661.717.5:631.841.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОЧЕВИНЫ

Г. Л. Тудоровская и Ф. Г. Марголис

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2124 |
| II. Физико-химические исследования | 2125 |
| 1. Растворимость мочевины в воде и аммиаке | 2125 |
| 2. Системы, содержащие мочевины и нитраты | 2126 |
| 3. Системы, содержащие мочевины и фосфаты | 2130 |
| 4. Системы, содержащие мочевины и сульфаты | 2132 |
| 5. Системы, содержащие мочевины, хлориды и другие соединения | 2134 |
| 6. Системы, содержащие мочевины и микроэлементы | 2135 |
| III. Технология получения комплексных удобрений с применением мочевины | 2137 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Мочевина является высококонцентрированным безбалластным удобрением с содержанием 46,6% азота и применяется как самостоятельно, так и в составе комплексных удобрений, содержащих наряду с азотом фосфор и калий. Кроме того, мочевина находит применение как кормовое средство для сельскохозяйственных животных, широко используется в производстве пластмасс, в фармацевтической промышленности, в медицине.

Увеличение потребности сельского хозяйства и промышленности в мочеине обусловило значительный рост ее производства в СССР и за рубежом¹. Наибольшее количество мочевины производится в Японии, где 85—90% общего выпуска используется в качестве удобрений, в США 60—65%, в странах Европы 20—40%.

В 1962 г. мочевина составляла лишь 8% мирового производства азотных удобрений. К 1966 г. удельный вес мочевины возрастет до 17,5%² в пересчете на азот.

Неуклонно растет производство мочевины и для нужд промышленности.

В СССР до последнего времени применение мочевины в качестве удобрения было весьма ограничено. В 1958 г. общая доля мочевины в балансе азотных удобрений составляла 1% (в пересчете на азот). В конце 1961 г. уровень производства мочевины в СССР возрос почти в 6 раз по сравнению с 1958 г. В 1962 г. СССР занял третье место в мире после США и Японии по выпуску мочевины.

По последним проектным данным в СССР за счет усовершенствования процесса стоимость единицы азота в мочеине всего на 7—15% превысит стоимость единицы азота в аммиачной селитре³. Со снижением себестоимости мочевины и расширением масштабов производства она найдет, по-видимому, широкое применение в сельском хозяйстве как компонент удобрений как односторонних, так и комплексных.

Для выбора оптимальных условий ведения процессов получения азотных и комплексных удобрений с применением мочевины изучен ряд равновесных систем.

Начало этих работ в СССР относится к середине 30-х годов; в последующие годы они получили свое дальнейшее развитие.

Настоящая статья представляет собой обзор работ, посвященных физико-химическим исследованиям систем, включающих мочевину и соединения, содержащие азот, фосфор, калий и микроэлементы, а также технологических методов получения удобрений на их основе.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Растворимость мочевины в воде и аммиаке

Двойная система мочевина — вода подробно изучена различными исследователями⁴⁻¹². Сводка данных, полученных до 1935 г. дана в монографии¹¹. Более поздние исследования для области температур от полного затвердевания до 40° проведены советскими исследователями¹²⁻¹⁴.

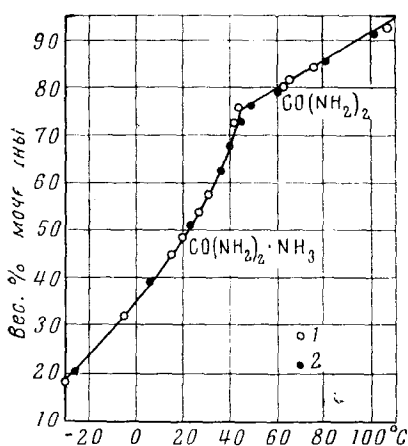


Рис. 1. Кривая растворимости мочевины в жидком аммиаке: 1 — данные⁸, 2 — данные¹⁵

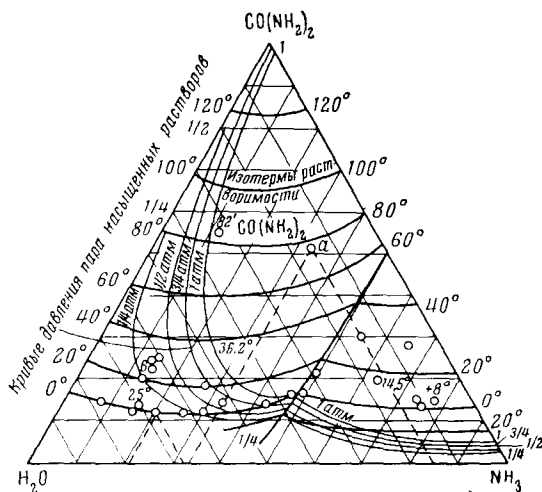


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_3 — H_2O ⁸

В табл. 1 приведены данные, характеризующие состав растворов в криогидратных точках и точках полиморфных превращений.

ТАБЛИЦА 1

| Состав раствора в криогидратной точке, вес. % | | | Состав раствора в точке первого перегиба, вес. % | | | Состав раствора в точке второго перегиба, вес. % | | | Ссылки на литературу |
|---|----------------------|---------------------|--|----------------------|---------------------|--|----------------------|---------------------|----------------------|
| $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | $t, ^\circ\text{C}$ | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | $t, ^\circ\text{C}$ | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | $t, ^\circ\text{C}$ | |
| 33,0 | 67,0 | -10,8 | — | — | — | 53,3 | 46,7 | 22,5 | 12 |
| 32,9 | 67,1 | -10,9 | 40,7 | 59,3 | +1,1 | 57,2 | 43,8 | 29,2 | 13 |
| 32,9 | 67,1 | -11,0 | 40,7 | 59,3 | +1,1 | 54,5 | 45,5 | 24,4 | 14 |

Растворимость мочевины в жидком аммиаке изучали различные исследователи^{8, 15}. Растворимость мочевины в жидком аммиаке значительно растет с повышением температуры; начиная с $\sim 30^\circ$ растворимость мочевины в жидком аммиаке превышает ее растворимость в воде. Мочевина образует с аммиаком соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$; это соединение может существовать только в растворах, содержащих избыток аммиака, поэтому кривая растворимости мочевины в жидком аммиаке на приведенной диаграмме (рис. 1) имеет в точке, отвечающей составу 77,9% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 22,1% NH_3 , перегиб, совпадающий с т. пл. этого соединения 46° .

Система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 2. На этой диаграмме нанесены также кривые давления пара над насыщенными растворами.

2. Системы, содержащие мочевины и нитраты

Безводную двойную систему $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ изучали различные авторы^{16, 17}. Химических соединений между компонентами не обнаружено. Эвтектическая точка отвечает 44,6% и 53,5% NH_4NO_3 ¹⁶. Вязкость и электропроводность этой системы изучена советскими исследователями¹⁸.

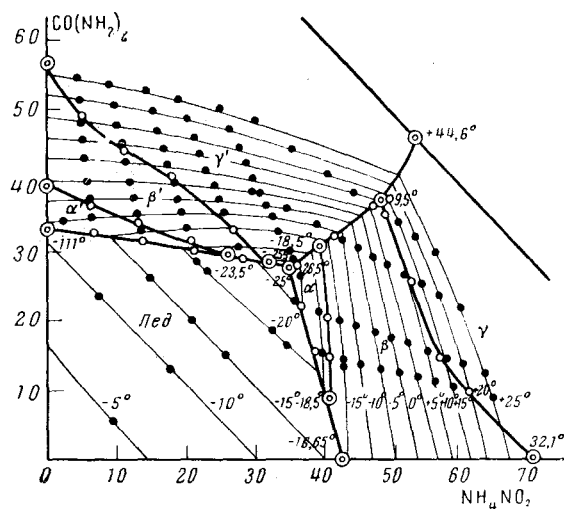


Рис. 3. Политермическая диаграмма растворимости $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Тройная система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ изучена визуальном-политермическим методом в интервале температур от 25° до полного затвердевания ($-26,5^\circ$)¹⁹ и изотермическим методом при 25° ²⁰.

Политерма (рис. 3) разбивается на 7 полей кристаллизации: кроме поля льда имеется по 3 поля полиморфных разностей мочевины и нитрата аммония. Предполагается наличие в системе двух рядов твердых растворов: мочевины в нитрате аммония и нитрата аммония в мочеви-не¹⁹. Однако при исследовании этой системы изотермическим методом в донной фазе не обнаружено твердых растворов²⁰.

Изучены также электропроводность и вязкость этой системы²¹ при 30° . Экстремумы на кривых рис. 4 и 5 свидетельствуют об образовании комплексных соединений в растворах состава $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Совместная растворимость системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}^{22}$ изучена при 30 и 0° и различных соотношениях $\text{NH}_3 : (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$.

Наиболее высокая общая растворимость солей при 30° (для 70% NH_4OH ; $\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) = 0,7$) равна 96,9%, из которых 53,4% приходится на аммиачную селитру.

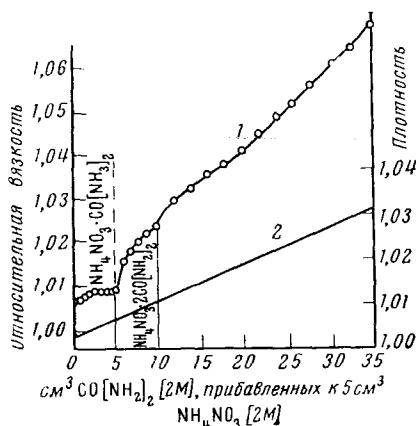


Рис. 4. Кривые вязкости и плотности в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°: 1 — относительная вязкость, 2 — плотность

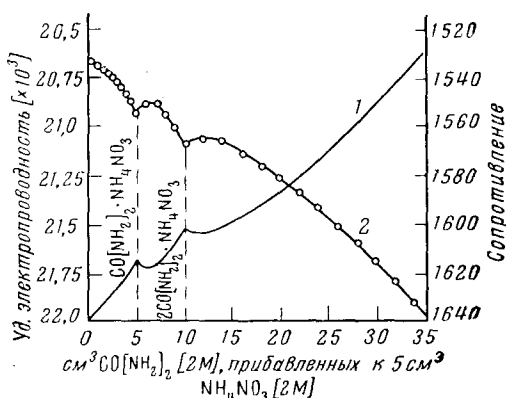


Рис. 5. Кривые электропроводности системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 30°: 1 — удельная электропроводность, 2 — сопротивление

При 0° и отношениях $\text{NH}_3 : (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}) = 0,4\text{—}0,5$ начинают образовываться комплексы мочевины с аммиаком. При отношении 0,4 твердая фаза соответствует составу $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,11\text{NH}_3$, при отношении 0,5 — составу $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 0,25\text{NH}_3$. Предположено, что по мере возрастания отношения $\text{NH}_3 : (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$ в образующемся комплексе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3$ величина n будет стремиться к единице.

Растворимость солей при 30° повышается с увеличением отношения $\text{NH}_3 : (\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$. При 0° такой закономерности не наблюдается вследствие образования комплексов.

На основании полученных данных по взаимной растворимости авторов²² рекомендуют для применения в сельском хозяйстве ряд аммиаков, составы которых даны в табл. 2

ТАБЛИЦА 2

| Химический состав аммиаков | | | | | | Давление пара ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) мм рт. ст. при | | | | Температура выпадения твердых фаз, °C |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|------------------------------|--|-----|------|------|--|
| NH_4NO_3 , % | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, % | NH_3 , % | H_2O , % | Общий азот, % | органичес- кий азот, % | 10° | 20° | 30° | 40° | |
| 45,1 | 15,2 | 20,1 | 19,6 | 39,41 | 7,09 | 550 | 708 | 917 | 1240 | —32,1 |
| 40,1 | 15,1 | 22,6 | 22,2 | 39,68 | 7,04 | 576 | 756 | 1034 | 1420 | —36,2 |
| 40,3 | 20,0 | 20,1 | 19,6 | 39,97 | 9,33 | 529 | 703 | 957 | 1310 | —29,6 |
| 50,0 | 10,0 | 20,1 | 19,6 | 38,71 | 4,66 | 453 | 616 | 108 | 1130 | —28,3 |

При изучении безводной системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NaNO}_3$ не обнаружено химических соединений²³. Эвтектическая точка отвечает 83,9° и 29,5% нитрата натрия.

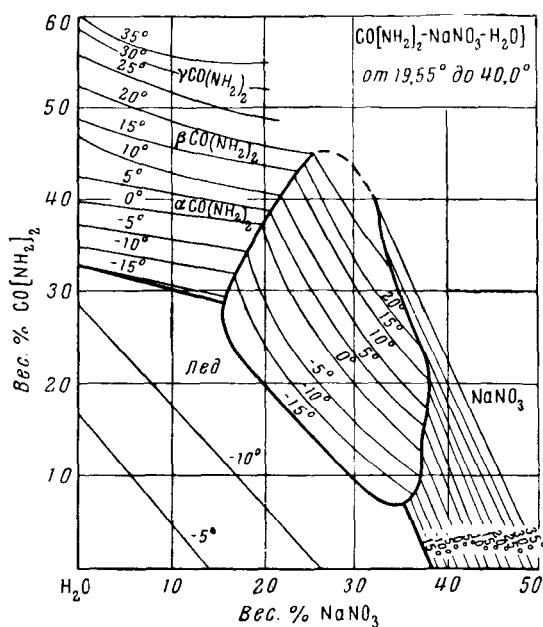


Рис. 6. Политермическая диаграмма растворимости системы CO(NH₂)₂-NaNO₃-H₂O

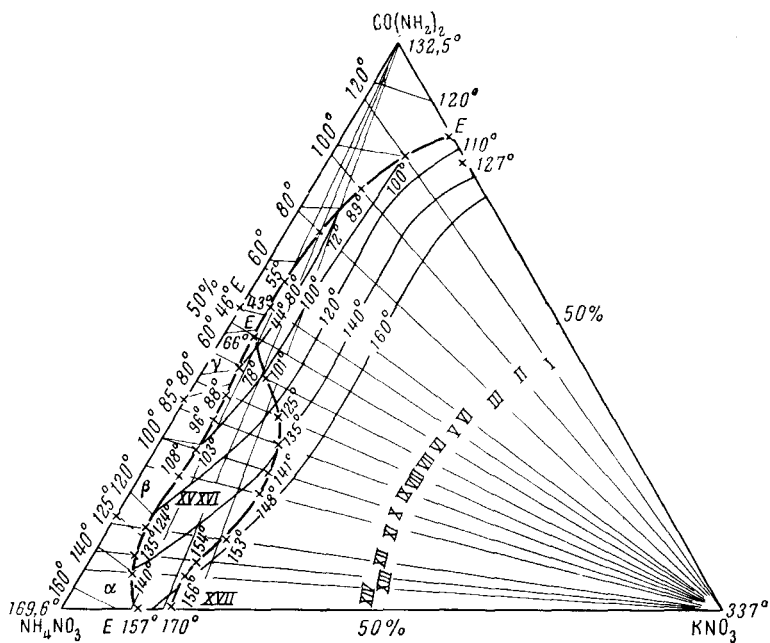


Рис. 7. Диаграмма плавкости системы CO(NH₂)₂-NH₄NO₃-KNO₃

политермическим методом в интервале от 30° до температуры полного затвердевания.

В табл. 3 приведены составы, отвечающие эвтектическим точкам, по данным различных исследователей.

Изотерма системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°²⁹ показана на рис. 9. Данные для этой системы приведены также в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Инвариантные точки системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°

| № точки | Состав жидкой фазы, вес. % | | | Твердая фаза |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------|--|
| | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | |
| 1 | 18,19 | 60,52 | 21,29 | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ |
| 2 | 60,18 | 12,14 | 27,55 | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O—Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ |

Двойную соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4(\text{NH}_2)_2\cdot \text{CO}$ в 1918 г. выделил впервые Бош. За рубежом производят удобрения состава $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2\cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Это удобрение обладает хорошими физическими свойствами, его гигроскопичность меньше, чем у нитрата кальция.

3. Системы, содержащие мочевины и фосфаты

Ряд работ посвящен изучению совместной растворимости мочевины и различных фосфорных соединений. Тройную систему $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ изучали визуально-политермическим и изотермическим

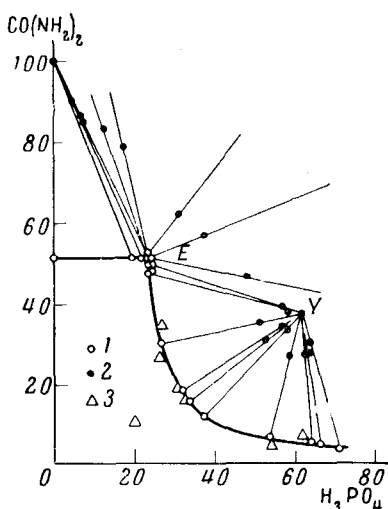


Рис. 10. Изотермическая диаграмма растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°. Состав фаз: 1 — жидких, 2 — твердых, 3 — жидких, рассчитанных по данным³¹, E — фосфат мочевины + мочевины, Y — фосфат мочевины

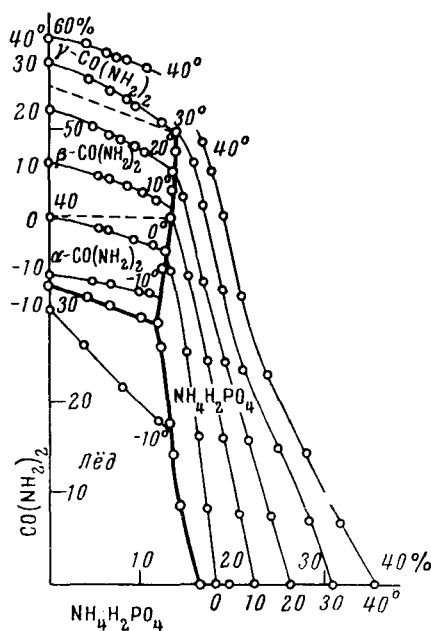


Рис. 11. Политермическая диаграмма растворимости $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$

методами ^{11, 30, 31, 32}. Однако данные о наличии химических соединений в этой системе у различных авторов не совпадают. Матиньон и Додэ ³⁰ установили существование соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, имеются указания о существовании соединения $3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ¹¹. При изуче-

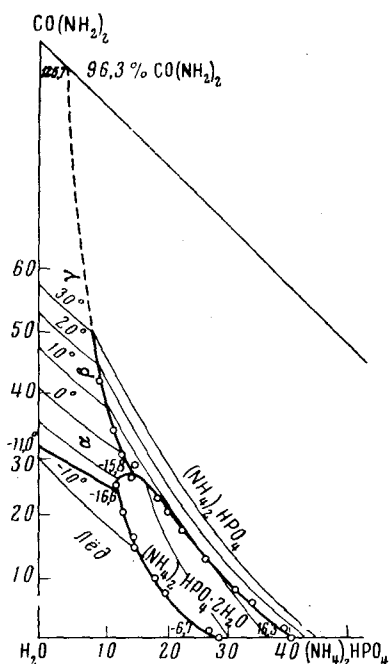


Рис. 12. Политермическая диаграмма растворимости системы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

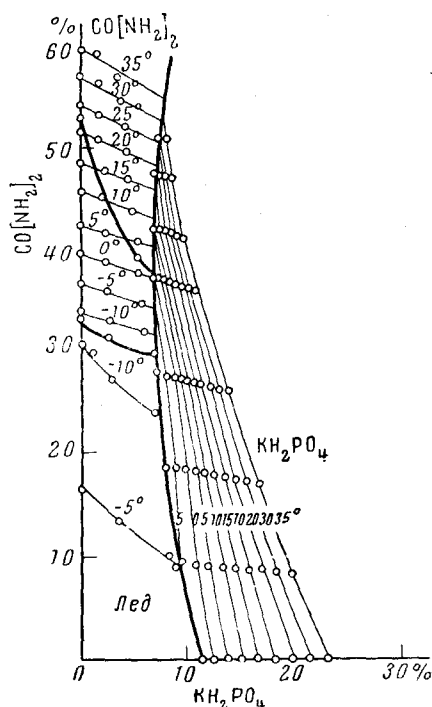


Рис. 13. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{KN}_2\text{PO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

нии растворимости в этой системе визуально-политермическим методом обнаружены три поля кристаллизации: льда, мочевины и твердых растворов типа $m\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot n\text{H}_3\text{PO}_4$ ³¹.

ТАБЛИЦА 5

Инвариантные тройные точки в системе $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

| № точки | В е с. % | | | На 100 молей сухих солей | | Температура кристаллизации, °С | Твердая фаза |
|---------|----------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--|
| | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | H_2O | молей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | молей $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | | |
| 1 | 25,4 | 12,3 | 62,30 | 81,96 | 18,02 | -17,0 | Лед + — мочевины + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 2 | 26,7 | 15,90 | 57,4 | 79,87 | 20—13 | -16,2 | — мочевины + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

По последним данным, при изотермическом изучении растворимости при 20 и 40° в донной фазе обнаружены только мочевины, фосфат мочевины или их смесь³². Фосфат мочевины растворяется конгруэнтно (рис. 10).

Изучение системы моноаммонийфосфат — мочевины — вода велось визуально-политермическим методом в интервале температур от —15,3 до 40°^{33–35} и изотермическим методом при 25°²⁰. Система имеет одну тройную точку. Химического взаимодействия между компонентами не обнаружено (рис. 11). При температуре —15,3° состав системы в криогидратной точке соответствует $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 28,8%, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 11,9%, H_2O 59,3%.

Изучена растворимость системы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O в интервале температур от —16,6 до 30°¹⁴. Подтверждено наличие у диаммонийфосфата кристаллогидрата $3(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 12). Инвариантные тройные точки в этой системе приведены в табл. 5.

В этой же работе¹⁴ приведена диаграмма плавкости системы $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Эвтектика имеет температуру 126,7° и состав 96,3% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 3,7% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Растворимость в системе KH_2PO_4 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O изучена визуально-политермическим методом в интервале температур от 35° до температуры полного затвердевания—12,9°¹² (рис. 13).

Температура в точках перехода мочевины из одной модификации в другую снижается от 22,5 до 1° по мере увеличения добавляемого количества фосфата калия. По-видимому, существуют области ограниченных твердых растворов мочевины и KH_2PO_4 , химических соединений между этими солями не обнаружено.

4. Системы, содержащие мочевины и сульфаты

Изучена растворимость в тройной системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O в интервале температур от —29 до 40°¹⁴. Диаграмма политермы имеет 6 полей кристаллизации: льда, твер-

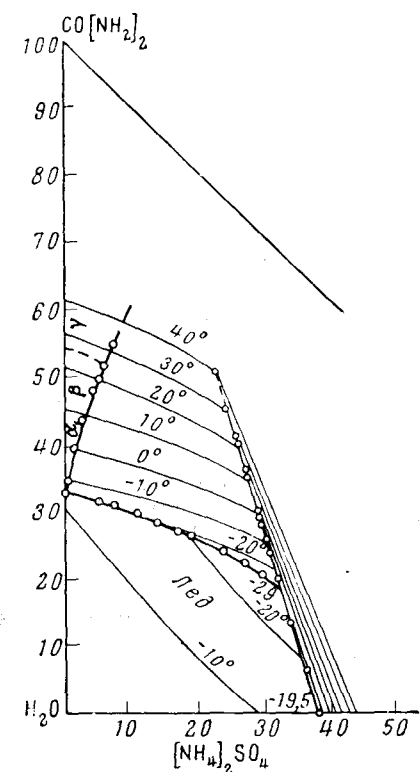


Рис. 14. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O

дых растворов, α -, β - и γ -модификаций мочевины, поле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В системе имеется одна тройная точка при —29°, отвечающая составу 20% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 32% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 48% H_2O . Поле твердых растворов своей границей с полем мочевины доходит до эвтектики бинарной системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O . С повышением температуры поле твердых растворов сужается и смещается в сторону мочевины (рис. 14).

Растворимость системы K_2SO_4 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O изучена визуально-политермическим методом в интервале температур от 25° до температуры полного затвердевания (—13°)³⁶. Присутствие сульфата калия в

растворе мало влияет на изменение растворимости мочевины. Тройная эвтектическая точка отвечает составу 31,2% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 4,9% K_2SO_4 и температуре — 13°.

Тройная система $\text{CaSO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ изучена изотермическим методом различными авторами^{37, 38, 39} при температурах 0, 20, 25, 40, 70°. В системе образуется соединение $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 15). Впервые это соединение изучили Виттакер с сотрудниками⁴⁰.

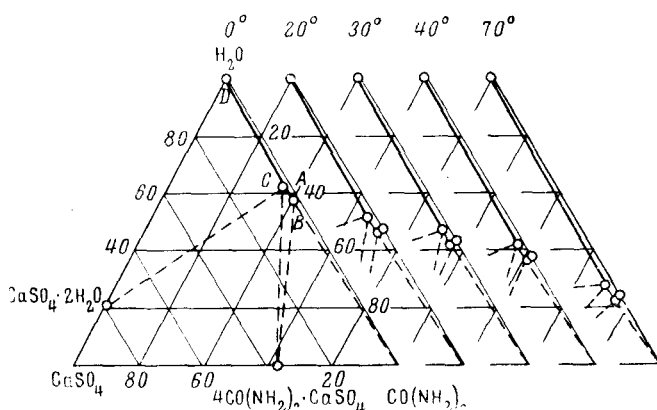


Рис. 15. Изотермические диаграммы растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ (г на 100 г раствора)

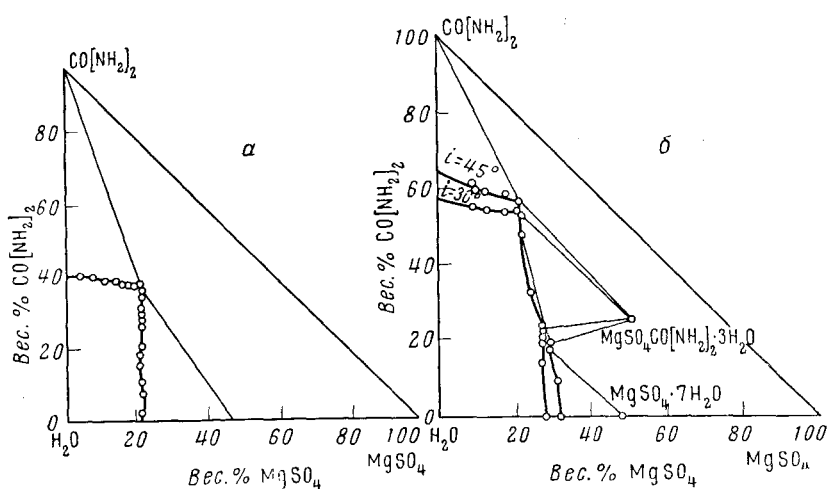


Рис. 16. Изотермические диаграммы растворимости $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{—MgSO}_4\text{—H}_2\text{O}$
а — изотерма 0°, б — изотермы 30 и 45°

Растворимость в тройной системе $\text{MgSO}_4\text{—CO}(\text{NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ изучена изотермическим и визуально-политермическим методами^{41–45}. В интервале температур 5–26° существует комплекс $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который при более низких температурах распадается с выделением мочевины, а при более высоких — превращается в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 16). Чем ниже температура, тем меньшее влияние на растворимость сульфата магния оказывает мочевины.

Изучена растворимость системы $\text{KOH}—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁸. Даны две изотермы растворимости 0 и 30°. При 30° изотерма имеет три участка с твердыми фазами: $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 17). Для выбора оптимальных условий получения комплексных удобрений с применением мочевины изучены некоторые многокомпонентные системы.

Система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{NH}_4\text{NO}_3—\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4—\text{H}_2\text{O}$ изучена визуально-политермическим методом в интервале температур от —7 до 50° весовых отношений между $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{NH}_4\text{NO}_3$ от 0,5 до 4 при общей концентрации в насыщенном растворе 30, 35, 37, 40% ⁴⁹ и изотермическим методом при 25 и 50° ²⁰. Состав эвтонического раствора при 25°: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2—40,07\%$; $\text{NH}_4\text{NO}_3—49,03\%$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4—0,78\%$ ²⁰. При 50° изучена кинетика разложения мочевины в растворах в присутствии моноаммоний-фосфата ²⁰. Изучены изотермы растворимости при 0° в системе $\text{H}_3\text{PO}_4—\text{NH}_3—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{KCl}—\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁰. Преследуя прикладные цели, авторы изучили ограниченные области данной системы в соответствии с необходимыми для сельского хозяйства отношениями $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ в жидких комплексных удобрениях. Кроме того определены составы растворов для молярных отношений $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$, равных 1,7, 1,6 и 1,5. Выведена также линейная зависимость содержания суммы питательных веществ в растворе от температуры кристаллизации и указана твердая фаза, с которой этот раствор находится в равновесии (рис. 18).

Растворимость системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{NH}_4\text{NO}_3—\text{NH}_3—\text{H}_3\text{PO}_4—\text{KCl}—\text{H}_2\text{O}$ при 0° изучена также только для избранных соотношений питательных веществ ⁵⁰. На рис. 19 дано графическое изображение этой системы при 0°.

6. Системы, содержащие мочевины и микроэлементы

За последние годы исследован ряд систем, содержащих мочевины и соли, применяющиеся в качестве микроэлементов (бор, марганец, медь, цинк, кобальт и др.). Изучена взаимная растворимость $\text{CoCl}_2—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{H}_2\text{O}$ при 20° ⁵¹ (рис. 20, табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

 Инвариантные точки системы $\text{CoCl}_2—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{H}_2\text{O}$

| Состав раствора, вес. % | | | Состав твердого осадка, вес. % | | Твердая фаза |
|-------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------------|--|
| CoCl_2 | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | H_2O | CoCl_2 | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | |
| 33,79 | — | 66,21 | 50,64 | — | $\text{CoCl}_2—6\text{H}_2\text{O}$ |
| 36,01 | 19,87 | 44,62 | 47,72 | 11,67 | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 28,28 | 43,19 | 28,53 | 36,15 | 45,13 | $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 23,03 | 54,62 | 22,35 | 25,70 | 60,64 | $\text{CoCl}_2 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CoCl}_2 \cdot 10(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| — | 51,15 | 48,85 | — | 95,63 | $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ |

Изотерма растворимости системы $\text{CoSO}_4—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{H}_2\text{O}$ при 30° ^{42, 43} состоит из четырех ветвей. В системе наблюдается образование двух комплексов кобальта с мочевиной $\text{CoSO}_4—2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (рис. 21).

При изучении растворимости в системе $\text{NiSO}_4—\text{CO}(\text{NH}_2)_2—\text{H}_2\text{O}$ ⁵² найдены соединения, аналогичные тем, которые образует мочевина с сульфатом кобальта: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $6\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NiSO}_4$. Систему изучали при 25 и 40°.

Растворимость сульфата цинка в присутствии мочевины изучена визуально-политермическим методом в интервалах температур от $-20,4^{\circ}$ (температура полного затвердевания) до $25^{\circ 53}$.

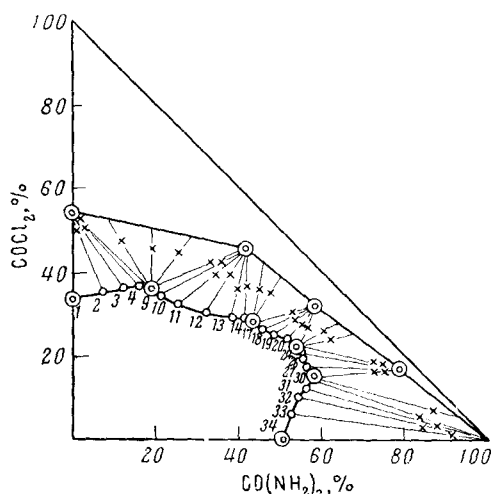


Рис. 20. Изотермическая диаграмма растворимости системы CoCl_2 — $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O при 20°

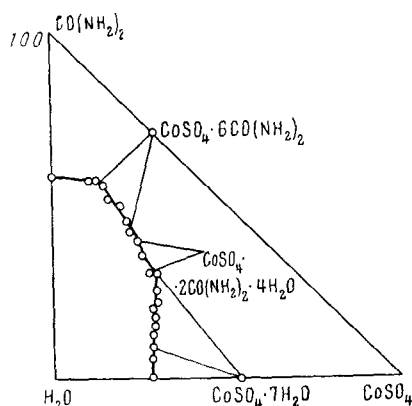


Рис. 21. Изотермическая диаграмма растворимости системы CoSO_4 — $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O при 30°

Тройная эвтектическая точка отвечает составу ZnSO_4 25,4%, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 26,2%, H_2O 48,4%. Образование комплексов не обнаружено.

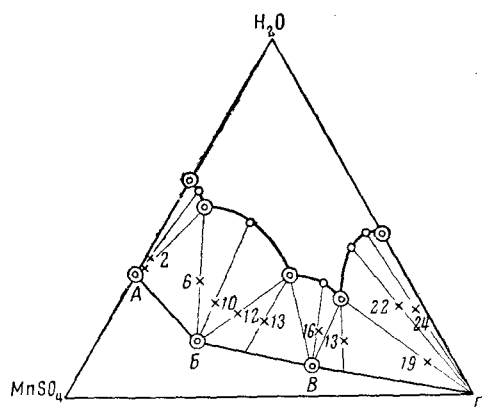


Рис. 22. Изотермическая диаграмма растворимости системы MnSO_4 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O при 20°

A — $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, B — $\text{MnSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Г — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Растворимость системы CuSO_4 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O изучали также визуально-политермическим методом⁴² в пределах от $-18,4$ до 30° . Растворы характеризуются значительной вязкостью. Система склонна давать пересыщенные и переохлажденные растворы. Растворимость сульфата меди увеличивается от 12,5% в эвтектической точке бинарной системы CuSO_4 — H_2O до 23% в эвтектической точке тройной системы, что указывает на химическое взаимодействие между компонентами. Содержание мочевины в растворах, отвечающих эвтектическим точкам бинарной и тройной систем, почти не изменяется. Состав тройной точки: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 32%, CuSO_4 23%, H_2O 45%, при $-18,4^{\circ}$.

Предположена возможность образования двух комплексов мочевины с сульфатом меди, по аналогии с сульфатом кобальта, в жидкой фазе, однако в твердой фазе комплексных соединений не обнаружено.

Растворимость системы $\text{MnSO}_4\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ изучена при 10, 20, 25°^{54, 55, 56} (рис. 22).

Растворимость системы $\text{MnCl}_2\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ изучена при 20 и 30°⁵⁷. Определены удельные веса и вязкости равновесных растворов. При 20° в твердой фазе наряду с исходными компонентами кристаллизуются два соединения: $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO(NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$, а при 30° соединения $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO(NH}_2)_2$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$ (рис. 23).

Изучена взаимная растворимость солей в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ в интервале температур от -14° (температура полного затвердевания) до 50°⁵⁸. При этом не обнаружено образования химических соединений. Тройная эвтектическая точка отвечает составу 3,7% H_3BO_3 , 36,5% $\text{CO(NH}_2)_2$, 59,8% H_2O и температуре -14° . Политерма

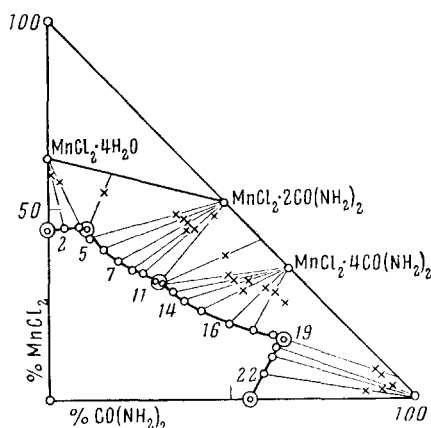


Рис. 23. Изотермическая диаграмма растворимости системы $\text{CO(NH}_2)_2\text{—MnCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ при 30°

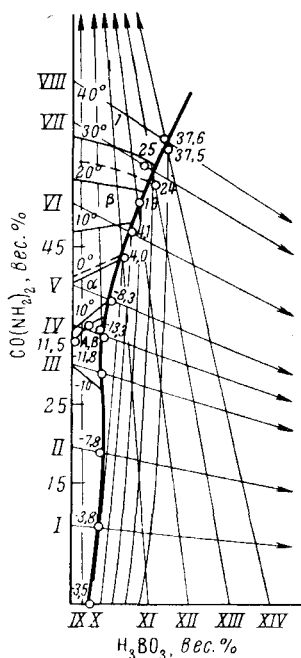


Рис. 24. Политермическая диаграмма растворимости системы $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—CO(NH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$

тройной системы разбивается на три поля: льда, мочевины и борной кислоты. Растворимость мочевины в присутствии борной кислоты почти не изменяется, растворимость борной кислоты в присутствии мочевины несколько повышается (рис 24).

III. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОЧЕВИНЫ

Данные физико-химических исследований были использованы для выбора оптимальных условий в ряде процессов получения удобрений, содержащих мочевины. Так, производство азотного удобрения, известного на мировом рынке под торговым названием «кальуреа», базируется на получении комплекса, состоящего из мочевины и азотнокислого кальция. Соотношение компонентов в этом соединении отвечает формуле $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO(NH}_2)_2$. Это удобрение обладает лучшими физико-химическими свойствами, чем каждый из составляющих его компонентов, т. е. меньшей гигроскопичностью и слеживаемостью. Если же в этом

удобрении в избытке находится нитрат кальция, то смесь обладает большей гигроскопичностью, чем один нитрат кальция. Удобрение производят путем растворения строго определенных количеств мочевины в концентрированных горячих растворах нитрата кальция (удельный вес 65°Bé) при $80\text{--}100^\circ$. При их охлаждении кристаллизуются соединения $\text{Ca}(\text{NH}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ¹¹. Многочисленные патенты предлагают различные способы получения удобрений, содержащих в своем составе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ^{11, 59–62}. В смеси могут быть соли магния, кальция и других металлов. запатентовано также удобрение, в котором мочеви́на связана с основным нитратом кальция или магния; например, $\text{CaOHNO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ⁶³.

Установлено существование соединения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. По сравнению с «кальуреа» оно обладает меньшим содержанием мочевины и легко гранулируется⁶⁴. Известно, что мочеви́на образует с некоторыми удобрительными солями твердые растворы (например, с сульфатом аммония, фосфатом калия и др.)^{12, 14}.

Предложен ряд методов получения удобрений, содержащих мочеви́ну и сульфат аммония^{65, 66}. Мочеви́ну растворяют в серной кислоте при $80\text{--}100^\circ$ и нейтрализуют смесь избытком аммиака. За счет тепла реакции испаряется большая часть воды. Затем смесь сушат и измельчают⁶⁵.

Есть предложения использовать в качестве удобрений смешанные кристаллы мочевины и KNH_4HPO_4 ⁶⁷.

Наиболее широкое применение мочеви́на нашла в производстве смешанных удобрений, в состав которых входит простой или двойной суперфосфат, калийные соли и другие соединения. Мочеви́на применяется в этих удобрениях преимущественно в виде ее аммиакатов, чаще в смеси с аммиачной селитрой для аммонизации суперфосфатов^{68–73}.

Аммиакаты мочевины почти не вызывают коррозии аппаратуры из обычной стали.

Предлагается также использовать для аммонизации суперфосфата растворы, полученные в одной из ступеней производства мочевины, на выходе из колонны синтеза или после дистилляции. Удобрение содержит примерно 3,65% N и 16,3% P_2O_5 ⁷⁰.

Процесс получения комплексных удобрений, содержащих мочеви́ну, описал Джонсон⁷¹. Опыты проводили на ползаводской установке с использованием аммонизатора — гранулятора типа TVA и горизонтального вращающегося сушильного барабана.

В качестве аммонизирующего раствора применяли аммиакат мочевины. Использовались простой или двойной суперфосфат и хлористый калий. Автор отмечает, что не наблюдалось особых затруднений при грануляции комплексных удобрений, содержащих N : P_2O_5 : K_2O (8 : 16 : 16; 10 : 10 : 10 и 5 : 20 : 20). Продолжительность пребывания материала в грануляторе составляла 10 минут; температура продукта на входе была $66\text{--}93^\circ$. Пребывание в сушильном барабане 15 минут, температура продукта на выходе $66\text{--}121^\circ$. Отмечается, что гидролиз мочевины был незначительным.

Филипс⁷² изучал условия грануляции комплексных удобрений, содержащих также простой или двойной суперфосфат, хлорид калия, сульфат аммония и др. в аппаратуре, аналогичной описанной. Аммонизирующие растворы использовались двух составов: аммиакаты амселитры и мочевины и только аммиакат амселитры. Отмечено, что грануляция протекает лучше при работе на растворах, содержащих вместе с нитратом аммония и мочеви́ну.

Евель⁷⁴ изучал в лабораторных условиях процесс грануляции комплексных удобрений состава N : P_2O_5 : K_2O = 10 : 10 : 18, получаемых из

суперфосфата, приготовленного на марокканском фосфорите, нитрата или сульфата аммония, мочевины и хлористого калия. Количество мочевины, вводимой в состав удобрения, менялось в пределах от 2 до 15%. В работе⁷⁴ приведен предполагаемый механизм гидролиза мочевины в процессе производства и хранения комплексных удобрений в зависимости от их кислотности или щелочности. Определено влияние влажности, кислотности и содержания мочевины на стабильность комплексного удобрения.

Установлен оптимальный режим получения и хранения удобрений с сохранением стабильности продукта, а именно температура продукта при сушке не выше 70°, допускается и 90° при времени сушки не больше 15 минут. Температура хранения удобрений не выше 35°, тогда потери азота незначительны.

Ряд авторов^{11, 73, 75, 76} отмечают, что для получения удобрений с хорошими физико-химическими свойствами мочевины следует добавлять в ограниченном количестве. В ряде японских патентов предлагается получать смешанные удобрения на базе мочевины и суперфосфата. Суперфосфат при этом должен быть непременно нейтрализован, так как в противном случае мочевина взаимодействует с монокальцийфосфатом, с образованием фосфата мочевины, дикальцийфосфата и воды⁷⁷ по реакции $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaHPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

От присутствия воды смеси становятся мажущимися, непригодными для рассева. В качестве нейтрализующих добавок предлагают доломит⁷⁸, аммиак^{79, 80}, бикарбонат⁸¹ и др.

При применении нейтрализующих добавок монокальцийфосфат переходит частично или полностью в дикальцийфосфат по реакции $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. При этом гигроскопическая влага переходит в кристаллизационную воду дикальцийфосфата. При взаимодействии дигидрата дикальцийфосфата с мочевиной, последняя ускоряет потерю кристаллизационной воды⁷⁷. Смеси дикальцийфосфата с мочевиной обладают примерно такой же гигроскопичностью, как и сама мочевина, за исключением тех случаев, когда мочевина находится в небольших количествах.

Разработаны методы получения сложных удобрений с применением мочевины на основе продуктов серноокислотной⁸²⁻⁹¹ и азотнокислотной⁹²⁻¹⁰², переработки фосфатного сырья. Так, японский патент предлагает к суспензии фосфогипса в фосфорной кислоте, полученной в результате разложения природного фосфата серной кислотой, добавлять мочевины. Реакцию ведут при температуре не выше 80°. Затем суспензию нейтрализуют аммиаком. Сушку проводят при 70°. В результате получают удобрения следующего состава: $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 77,48%; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 20,86%; H_2O 1,9%; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ следы, P_2O_5 12,35%; N 26,32; N : P_2O_5 = 2,1 : 1.

Другой японский патент⁸⁴ рекомендует обрабатывать фосфорит смесью серной кислоты и мочевины с последующим разделением продуктов реакции. Реакция разложения протекает по уравнению $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3[\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$.

Продукты реакции содержат мочевины — гипс в осадке и в растворе фосфорную кислоту и также мочевины. К реакционной смеси добавляют Na — алкилбензолсульфокислоту для облегчения фильтрования кристаллов. Выход H_3PO_4 95%. Известно, что сульфат кальция дает с мочевиной двойную соль $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ⁴⁰, которая обладает хорошими физическими свойствами. По-видимому, при добавлении мочевины к продуктам разложения фосфатного сырья серной кислотой, содержащим сульфат кальция, имеет место образование указанной двойной соли. Иссле-

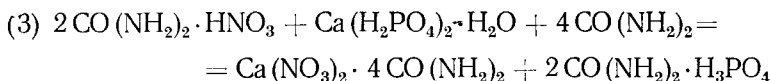
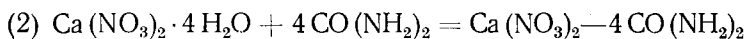
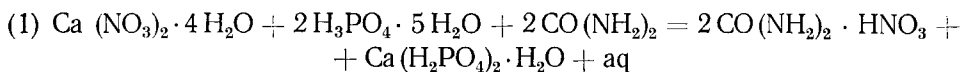
дование условий ее получения, определение физико-химических констант и растворимости ее в воде проводили японские исследователи^{39, 86—89}.

В ряде патентов рекомендуется использование фосфогипса, являющегося отходом при экстрационном методе получения фосфорной кислоты, для смешения с мочевиной.

Получение комплексных удобрений с применением мочевины на базе азотнокислотного разложения фосфатов описано в ряде статей и патентов. Первые работы по изучению химизма процессов, протекающих при этом, опубликованы японскими исследователями^{92, 93}. В зависимости от соотношения между фосфоритом, азотной кислотой и мочевиной могут протекать различные реакции с образованием фосфатов кальция, фосфата мочевины и двойной соли: мочевина — нитрат кальция.

Исследования гигроскопичности полученных удобрений показали, что наилучшие результаты получаются, когда на 1 моль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ берут не менее 4 моль концентрированной азотной кислоты (60%) и не менее 9 моль мочевины. Продукт содержит 9% P_2O_5 (общ.), 24—25% общего азота (19—20% в амидной форме).

Советские исследователи подтвердили, что конечными продуктами являются двойные соли: нитрат кальция — мочевина и фосфат мочевины^{94, 95}. Отмечено, что в качестве промежуточного соединения образуется азотнокислая мочевина. В данном процессе имеют место следующие реакции:



Некоторые авторы предлагают нейтрализовать азотнокислую вытяжку CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 или аммиаком до или после введения мочевины^{96—100}. Другие добавляют мочевину без нейтрализации^{93, 97, 98}.

К продукту разложения фосфатного сырья крепкой азотной кислотой (70%), нитросуперфосфату, содержащему 6—8% свободной кислотности, рекомендуется добавлять мочевину; это предотвращает выделение окислов азота из продукта и способствует получению удобрения с хорошими физико-химическими свойствами^{101, 102}.

Предлагаются также методы получения сложных удобрений с применением мочевины на основе обработки фосфатов смесью серной и азотной кислот^{97, 103, 104}. Например¹⁰⁴, смесь 100 г природного фосфата (31,1% P_2O_5), 68 г K_2O_4 и 50 г мочевины обрабатывают смесью из 35 г H_2SO_4 (98%) и 17,23 г HNO_3 (50%). Избыток кислоты 16% против стехиометрической нормы. Продукт обрабатывают 8 г MgCO_3 . Получают удобрения: P_2O_5 общ. 7,91%; P_2O_5 усв. 7,58%; P_2O_5 водн. 7,5%; N нитр. 5,43%; N моч. 5,06%; K_2O 8,52%.

Предложен метод получения комплексных удобрений в процессе синтеза мочевины¹⁰⁵. Для вывода воды из сферы реакции при переходе карбамата в мочевину используют фосфорный ангидрид и вводят избыточный аммиак.

Процесс характеризуется следующими реакциями: $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 = \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{H}_3\text{PO}_4$; $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В результате получается смесь мочевины и диаммонийфосфата. Введе-

ние фосфорного ангидрида снижает температуру синтеза мочевины, ускоряет процесс и повышает выход мочевины. Определено, что при 160° конверсия по NH_3 идет на 53%, а по CO_2 на 48%. Удобрение содержит 31% азота и 33% P_2O_5 .

Метод получения двойных концентрированных удобрений с использованием в качестве исходного сырья мочевины и фосфорного ангидрида запатентован в США¹⁰⁶. По этому методу раствор мочевины смешивают с P_2O_5 , смесь охлаждают и подают аммиак, при этом образуется расплав, содержащий мочевины и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, плавы гранулируют. Удобрение содержит 24% N и 31% P_2O_5 .

Предложен способ¹⁰⁷ получения высококонцентрированных удобрений, содержащих от 60 до 81% питательных веществ, путем сплавления мочевины с монокалийфосфатом и метафосфатом калия. Т. пл. смесей $122\text{--}129^\circ$. Сплавление мочевины, хорошо растворимого KH_2PO_4 и малорастворимого в воде KPO_3 с введением в плавы микроэлементов позволяет производить комплексные удобрения с любым сочетанием растворимых и малорастворимых фосфатов калия и различными соотношениями питательных веществ. Недостатком процесса сплавления является частичное разложение мочевины (2%)¹⁰⁷.

Фирма Shel Chemical выпустила в продажу удобрение, полученное сплавлением серы с мочевиной с последующим гранулированием продукта. Оно содержит 40% мочевины и 10% серы¹⁰⁸.

Кроме применения мочевины в составе сложных и сложносмешанных удобрений, она является, наряду с аммиаком, основным источником азота в производстве жидких комплексных удобрений. В отличие от аммиачной селитры мочевины слабо высаливает фосфаты аммония, поэтому жидкие удобрения на ее базе имеют более высокую концентрацию питательных веществ 27% вместо 15—17% на базе аммиачной селитры (ЖКУ не кристаллизуются при 0°).

Известно, что мочевины образует различные полимерные соединения. Полимер мочевины с формальдегидом дает в определенных условиях удобрения с длительно действующей формой азота. Такие удобрения особенно эффективны на орошаемых землях и в условиях влажного климата. При этом увеличивается степень использования азота и уменьшаются его потери.

Вопросы, связанные с использованием мочевины в составе жидких удобрений, а также в составе удобрений, содержащих медленно действующие формы азота, не освещаются в данной статье.

Из обзора видно, что проведено большое количество физико-химических исследований систем, включающих в качестве компонентов мочевины и другие удобрительные соли. Знание равновесных систем позволяет выбрать оптимальные условия процесса с получением требуемого состава удобрений как твердых, так и жидких с применением мочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitrogen, 1963, № 23, 1.
2. Хосино Танэо, Производство мочевины в Японии. Промышленность, наука, техника Японии, 3, № 8 (1964). Изд. ин-та Советского о-ва Японии — СССР.
3. А. Т. Зотов, Мочевина, Госхимиздат, 1963.
4. Krummacker, Ztschr. Biol., 46, 302 (1905).
5. Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie, 3, 45.
6. L. A. Pink, M. A. Kelli, J. Am. Chem. Soc., 47, 2170 (1925).
7. Physikalisch-Chemische Tabellen Landolt-Börnstein, Дополнительный том II, стр. 395.
8. H. E. Jänecke, Ztschr. Elektrochemie, 36, 645 (1930).
9. L. Shnidmann, A. A. Sunier, J. Phys. Chem., 36, 1237 (1932).

10. S. B. Miller, H. R. Dittmar, J. Am. Chem. Soc., **56**, 843 (1934).
11. С. И. Вольфкович, А. М. Дубовицкий, Н. И. Крючков, В. И. Орлов, Н. Е. Пестов, Технология азотных удобрений ОНТИ, 1935, стр. 252—320.
12. В. А. Полосин, М. И. Шапаронов, ЖОХ, **3**, 399 (1947).
13. В. А. Полосин, Р. К. Озолин, ЖОХ, **3**, 403 (1947).
14. А. Г. Трещов, Кандид. диссертация, Моск. с.-х. академия им. Тимирязева, М., 1953.
15. Shell, Dawis, Ind. Eng. Chem., **26**, 1299 (1934).
16. W. Howells, J. Chem. Soc., **1929**, 910.
17. О. Р. Хайщбашев, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 587.
18. М. А. Стрельников и другие, Ж. неорг. химии, **5**, 2483 (1960).
19. В. А. Соколов, ЖОХ, **9**, 753 (1939).
20. Г. Л. Тудоровская, Ф. Г. Марголис, Тр. НИУИФ, 1965, вып. 208, стр. 3—16.
21. C. S. Rande, Ztschr. anorg. und allg. Chem., **280**, 157 (1955).
22. В. А. Клевке, А. Кантор, ЖХП, **1959**, № 6, 45.
23. W. Howells, J. Chem. Soc., **1930**, 2010.
24. В. А. Полосин, Н. Н. Тарасова, Доклады Моск. с.-х. академии им. Тимирязева, 1956, № 22, 398.
25. Н. Н. Хитрова, В. А. Хитров, Изв. сект. физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, **27**, 328 (1956).
26. К. Нагоев, А. Г. Бергман, ЖПХ, **36**, 1680 (1963).
27. Н. Н. Хитрова, Тр. хим. фак. Воронежск. ун-та, **11**, 103 (1956).
28. В. А. Полосин, Н. А. Васильева, См.²⁴, стр. 393—397.
29. W. Sakai, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **43**, 394 (1940).
30. Matignon, Dode, Bull. Soc. Chim., France, **1**, Ser., **5**, № 8 (1934).
31. В. П. Блидин, А. Я. Малахова, С. Т. Асланов, ЖПХ, **30**, 646 (1957).
32. И. М. Каганский, Г. С. Мухля, В. М. Харламова, В. А. Наумов, ЖПХ, **37**, 1111 (1964).
33. В. П. Блидин, ЖОХ, **11**, 888 (1941).
34. В. А. Полосин, А. Г. Трещов, ЖФХ, **27**, 57 (1953).
35. В. А. Полосин, А. Г. Трещов, Изв. Тимирязевской с.-х. Академии, **2**, 203—220 (1953).
36. В. П. Блидин, ЖОХ, **17**, 1383 (1947).
37. S. Uno, J. Soc. Chem. Ind., Japan, **43**, 273 (1940).
38. S. Uno, Там же, **43**, 273 (1940).
39. W. Sakai, Там же, **43**, 318 (1940).
40. G. W. Wittaker, F. O. Lundstrom, S. B. Hendrichs, Ind. Eng. Chem., **25**, 1280 (1933).
41. C. W. Wittaker, F. O. Lundstrom, J. H. Shimp, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1957 (1936).
42. К. Сулайманкулов, Кандид. диссертация, Ростов-на-Дону Гос. ун-т, 1957.
43. К. Сулайманкулов, Труды молодых научных работников АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1959, 81—87.
44. И. Г. Дружинин, А. Г. Бергман, К. Сулайманкулов, Ж. неорг. химии, **2**, 2668 (1957).
45. К. Сулайманкулов, А. Г. Бергман, Там же, **2**, 2226 (1957).
46. И. М. Боховкин, Ю. И. Боховкина, ЖОХ, **17**, 621 (1947).
47. А. Жданов, К. Нагай, ЖОХ, **26**, 2679 (1956).
48. Roger Cohen-Adad, Bul. Soc. chim. France, **4**, 544 (1957).
49. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Н. К. Шиллинг, ЖПХ, **38**, 22 (1965).
50. A. V. Slack, I. D. Hatfield, H. B. Shaffer, J. C. Driskell, J. Agric. and Food Chem., **7**, 404 (1959).
51. Г. К. Дистанов, Э. Кыдырмышев, Ж. неорг. химии, **7**, 885 (1962).
52. И. Г. Дружинин, И. А. Кайкиев, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **5**, 3 (1962).
53. А. Г. Бергман, К. Сулайманкулов, Ж. неорг. химии, **2**, 2813 (1957).
54. И. Г. Дружинин, Н. Д. Душейналиева, Изв. АН Кирг. ССР, **2**, 85 (1960).
55. И. Г. Дружинин, Н. Д. Душейналиева, Там же, **3**, 73 (1961).
56. Н. Д. Душейналиева, Труды молодых научных работников АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1958, стр. 89—97.
57. И. Г. Дружинин, К. Рысмендеев, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технол., **5** 7—11 (1962).
58. М. К. Торпуджаян, В. Ф. Бойко, А. Г. Бергман, Ж. неорг. химии, **2**, 2807 (1957).
59. R. Garlet, G. Soubies, R. Gadet, Франц. пат. 1147715 (28.11.1957), РЖХим., **1959**, 54000.
60. М. Н. Набиев, Узб. хим. ж., **4**, 8 (1962).
61. Австр. пат. 199208 (25.8.1958).
62. R. Guillet, J. Cluzel, Франц. пат. 1107730 (4.1.1956) РЖХим., **1957**, 19932 П.

63. Герм. пат. 593675 (1934).
64. M. Sarnowski, J. Krawczyki, J. Zyga, *Prace Chem.*, **2**, 228 (1955); РЖХим., **1955**, 54891.
65. E. Rindtorff, R. Smitt, H. Neumann, Пат. ФРГ 1017630 (3.4.1958); РЖХим., **1959**, 39261П.
66. Nitrogen, **1959**, № 4, 30.
67. S. Mihara, Яп. пат. 4126 (12.10.1952); С. А., **47**, 8956 (1953).
68. В. Ваггаман, Фосфорная кислота, фосфаты, соли фосфорной кислоты, Госхимиздат, 1961.
69. Л. Е. Берлин, О. С. Вознесенская, Л. С. Горницкая, ЖХП, **14**, 1323 (1937).
70. R. Guillet, J. Cluzel, P. Souvignon, Франц. пат. 1141026 (26.8.1957); РЖХим., **1959**, 50183П.
71. O. F. Jensen, *Agric. Chem.*, **11**, 45, 117, 121 (1956).
72. A. B. Phillips, G. C. Hiens, N. L. Spenser, J. Silverberg, *J. Agric. Food Chem.*, **5**, p. 834 (1957).
73. Д. Г. Грачев, Л. Б. Гриншпан, Н. В. Бабенко, Ж. ВХО им. Менделеева, **7**, 513 (1962).
74. R. E. Jewell, *J. Food and Agric.*, **13**, 414 (1962).
75. H. H. Tucker, *Farm. Chem.*, **122**, 28 (1959).
76. J. O. Hardesty, *Agric. Chem.*, **10**, 50, 91, 93, 95, 97 (1955).
77. C. W. Wittaker, F. O. Lundstrom, J. Shimp, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 130 (1934).
78. Amagasa Michio, Яп. пат. 918 (5.3.1953); С. А., **48**, 1620 (1954), РЖХим., **1955**, № 11, 292, 21671.
79. Kiyoshi Karinishi и другие, Яп. пат. 5265 (29.7.1955); С. А., **51**, 15860 (1957).
80. N. Tokada, T. Tanabe, Яп. пат. 3164 (7.7.1953); РЖХим., **1955**, 34954.
81. T. Fiyumura и другие, Яп. пат. 1560 (24.5.1950); С. А., **46**, 8794 (1952).
82. Нисамура, Цучио и др., Яп. пат. 16222 (13.9.1961); РЖХим., **1963**, 9Л107П.
83. К. Кадзи, Сэко тосэкай, **50**, 26 (1961).
84. J. Baba, R. Inoue, Яп. пат. 376 (26.2.1955); С. А., **50**, 11592 (1956); РЖХим., **1957**, 23779.
85. T. Hidaka и др. Яп. пат. 668 (9.2.1954); С. А., **48**, 14079 (1954).
86. S. Nagai, T. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **53**, 381 (1950).
87. S. Nagai и другие, Там же, **54**, 11 (1951).
88. S. Nagai, T. Kanazawa, Там же, **54**, 36 (1951).
89. S. Nagai и другие, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **43**, 209 (1940).
90. T. Okoda, Яп. пат. 4464 (1950); С. А., **46**, 9760 (1952).
91. H. Moriga, H. Kondo, Яп. пат. 1716 (22.4.1953), С. А., **48**, 4748 (1954).
92. S. Nagai, T. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, **54**, 39 (1951); С. А., **47**, 1320 (1953).
93. S. Nagai, T. Kanazawa, Saito, *J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect.*, **54**, 210 (1951); С. А., **47**, 2409 (1953).
94. И. М. Каганский, З. К. Федосеева, Г. С. Мухля, В кн.: Межвузовская научная конференция, тезисы докладов, Госхимиздат, 1962, стр. 17—18.
95. В. А. Шенкин, В. А. Клевке, Б. Г. Людковская, ДАН, **149**, 656 (1963).
96. T. Okoda и др., Яп. пат. 767 (22.2.1951); С. А., **46**, 11542 (1952).
97. J. P. Gardinier, Франц. пат. 1159019 (23.6.1958); РЖХим., **1960**, 27295.
98. R. Guillet, J. Cluzel, R. Giraud, Франц. пат. 1182058 (1959); РЖХим., **1960**, 57752.
99. И. М. Каганский, З. К. Федосеева, Авт. заявка 789287 от 30.VII.1962 г.
100. И. М. Каганский, З. К. Федосеева, Авт. заявка 789352 от 30.VII.1962 г.
101. Герм. пат. 339567 (1919).
102. Швейц. пат. 129011 (14.7.1927).
103. T. Fudsimura и др., Яп. пат. 4019 (19.8.1953); С. А., **48**, 9002 (1954).
104. M. Hoshikawa, Masanai, Яп. пат. 2473 (6.5.1954); С. А., **49**, 2004 (1955).
105. Б. Н. Леви, ЖХП, **1932**, № 8, 29.
106. D. White, Ам. пат. 2766107 (9.10.1956); С. А., **51**, 3902 (1957).
107. С. И. Вольфович, В. С. Калич, ЖХП, **1964**, № 9, 36.
108. Nitrogen, **1963**, № 25, 5.

Научно-исследовательский институт
по удобрениям
им. Я. В. Самойлова